

Concise explanation of document

JP-A-2002-169254

JP-A-2002-169254 proposes a method of adding a solid fine-particle dispersion of a dye that can be removed at the time of development processing to non-light-sensitive hydrophilic colloid layer(s) existing above and/or below a red-sensitive emulsion layer. This method can control the hue of a colored layer, and can achieve a balance between reduction in sensitivity in the safelight wavelength region and maintenance of sensitivity in the wavelength region required for exposure. In addition, the method is an excellent method that is applicable to a motion picture positive film, which film uses silver generated by development processing to form a sound track.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-169254
(P2002-169254A)

(43) 公開日 平成14年6月14日 (2002.6.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 C 7/22		G 0 3 C 7/22	2 H 0 1 6
1/035		1/035	C 2 H 0 2 3
1/06	5 0 2	1/06	5 0 2
1/83		1/83	
7/20		7/20	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 70 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-364911(P2000-364911)

(22) 出願日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 種村 初実

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

F ターム (参考) 2H016 BB04 BC03 BD03 BJ00
2H023 BA02 CE00 FD03

(54) 【発明の名称】 映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料

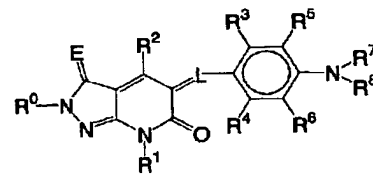
(57) 【要約】

【課題】 セーフライト適性、優れた保存性、鮮鋭度、迅速処理適性を提供する。

【解決手段】 透明支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、および赤感性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも1層ずつ有し、かつ、非感光性親水性コロイド層を少なくとも1層有する映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤粒子は粒子全体の塩化銀含有率が90モル%以上であり、少なくとも1層が下記一般式 (I) で示される染料の固体微粒子分散物を含有することを特徴とする映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

【化1】

一般式 (I)

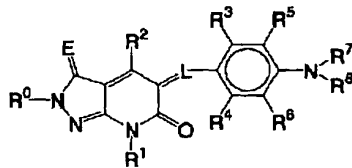


【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、および赤感性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも1層ずつ有し、かつ、非感光性親水性コロイド層を少なくとも1層有する映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤粒子は粒子全体の塩化銀含有率が90モル%以上であり、少なくとも1層が下記一般式(1)で示される染料の固体微粒子分散物を含有することを特徴とする映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

【化1】

一般式(1)



〔式中、Lは窒素原子又は1、3、5もしくは7個の置換されていてもよいメチン基が共役二重結合で連結されて形成される基を表わし、EはO、S、N-R⁹を表わし；R⁰、R⁹は独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アミノ基、ヒドラジノ基、又はジアゼニル基を表わし；R¹は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、または複素環基を表わし；R²は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはアルキニル基を表わし、R⁰とR⁹とは互いに連結して環を形成してもよく；R³及びR⁴は互いに独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリールオキシ基又はアリール基を表わし、R⁵、R⁶は独立に水素原子もしくは置換基を表わし、R⁷、R⁸は互いに独立に、アルキル基、アリール基、ビニル基、アシル基、又はアルキルもしくはアリールスルホニル基を表わす。ただし、R³とR⁵、R⁴とR⁶、R⁷とR⁸、R⁵とR⁷、R⁶とR⁸は互いに連結して環を形成していてもよい。〕

【請求項2】 前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤粒子は粒子全体の塩化銀含有率が95モル%以上であることを特徴とする請求項1に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

【請求項3】 前記一般式(1)で示される染料の固体微粒子分散物を少なくとも1層の非感光性親水性コロイド層に含有することを特徴とする請求項1又は2に記載

の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

【請求項4】 前記一般式(1)で示される染料の固体微粒子分散物を、支持体から見て、赤感性ハロゲン化銀乳剤層の外側にある非感光性親水性コロイド層に含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

【請求項5】 前記一般式(1)で示される染料の固体微粒子分散物を、支持体から見て、赤感性ハロゲン化銀乳剤層の内側にある非感光性親水性コロイド層に含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

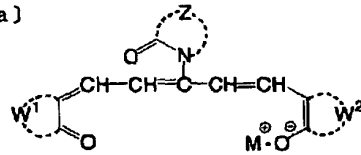
【請求項6】 前記一般式(1)で示される染料の固体微粒子分散物を、支持体から見て、赤感性ハロゲン化銀乳剤層の外側にある非感光性親水性コロイド層と、支持体から見て、赤感性ハロゲン化銀乳剤層の内側にある非感光性親水性コロイド層とに含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

【請求項7】 該透明支持体上で、感光性ハロゲン化銀乳剤層のうち、緑感性ハロゲン化銀乳剤層が支持体から見て最も遠いところに位置し、青感性ハロゲン化銀乳剤層が支持体から見て最も近いところに位置し、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が緑感性ハロゲン化銀乳剤層と青感性ハロゲン化銀乳剤層の間に存在することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

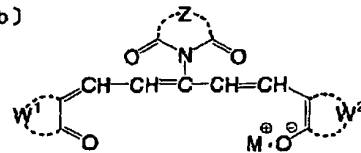
【請求項8】 一般式(IIa)又は(IIb)で示されるオキソノール化合物を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

【化2】

【IIa】



【IIb】



〔式中、Z、W¹、W²はそれぞれヘテロ環を形成するために必要な原子団であり、Mはカチオンを示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセーフライト適性、保存性、鮮鋭度、迅速処理性が改良された映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真の応用である映画は1秒間に24枚の緻密な静止画を順次に投影し動画像を得る方法であり、他の動画像を得る方法に対して圧倒的な高画質を有している。しかしながら最近の急速な電子技術および情報処理技術の発達はテキサスインスツルメント社のDMDデバイスを用いたプロジェクターやヒューズーJVC社のILAプロジェクターなどの映画に迫る画質のより簡便な動画再生手段を提案できるまでに至った。従って映画に対してもより一層の高画質化と、取り扱いの簡便性、また、現像処理の簡便化、時間短縮が求められている。

【0003】まず、現像処理の迅速化について記す。ハロゲン化銀写真感光材料の現像時間の短縮は従来から重要な課題として取り上げられ、現像速度の速いハロゲン化銀乳剤、カップリング活性の高いカプラーあるいは迅速現像が可能な処理剤などに関する研究が多く行われてきた。特に米国特許第4840878号に挙げられるように、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤を用いることはカラー写真感光材料の迅速処理に極めて有効な手段である。

【0004】また、映画は映写時に拡大投影されるため、撮影、編集、映写の各段階において、用いられる感光材料には高い鮮鋭度と細かい粒状性が求められている。

【0005】次に鮮鋭度を改良する手段について記す。このためにはハレーションやイラジエーションの防止が有効であり、このために染料などの着色剤が使用されている。この様な目的で用いられる着色剤は下記のような性能を満足することが要求されている。

【0006】すなわち、

①感光材料中のハロゲン化銀乳剤層に対し、化学的に悪影響を与えないこと、例えば感度変化や、かぶりなどを与えないこと。

②写真感光材料上に有害な着色を残さないために、写真処理過程で完全に脱色されるか、あるいは写真感光材料中から溶出しやすいこと。

③使用目的に応じた適正な分光吸収を有すること。

【0007】ハレーション防止のための着色手段の一例として、特定の非感光性親水性コロイド層に微粒子のコロイド銀を含有させる方法、カーボン微粒子を分散した親水性樹脂（レジン）層を有する支持体を用いる方法、特定の親水性コロイド層に現像処理時に除去可能な染料の固体微粒子分散物を含有させる方法が知られている。但し、コロイド銀を使用する方法は現像により生成した銀で情報を記録する方式（例えば黑白写真感光材料や、サウンドトラックを有する映画用プリント感光材料）には原理的に用いることはできない。カーボン微粒子を分散した親水性樹脂（レジン）層を有する支持体を用いる方法も知られているが、この方法では現像処理工程でレ

ジン層を除去するための専用浴も設ける必要があり、発色現像に必要な工程の数が増加するという問題がある。また、カーボンで汚れた多量の水洗水が排水されるので節水、環境保全の観点でも好ましくない。しかしながら、現像処理時に除去可能な染料の固体微粒子分散物を含有させる方法は着色層の色調の制御が可能であり、目的とする色素画像の鮮鋭度向上と、感度の両立がなし得、かつ、現像により生成した銀でサウンドトラックを形成する映画用カラープリント感光材料に適用可能な優れた方法である。また、現像処理時にレジン層を除去する工程を省略できるので、前述した現像処理の簡便化の観点でも優れた方法である。

【0008】イラジエーション防止に対しては、水溶性染料を用いた着色方法がある。この様な染料の例としては、米国特許4078933号などに記載のオキソノール染料やその他アゾ染料、アントラキノン染料、アリーリデン染料、スチリル染料、トリアリールメタン染料、メロシアン染料、シアニン染料などが挙げられる。

【0009】しかし、染料の固体分散物の導入によるハレーション防止技術、および、水溶性染料の導入によるイラジエーション防止技術では、鮮鋭度を向上させるために必要な染料を添加するが、写真処理時における染料の溶出が不完全になることが避けられず、画質上重要な鮮鋭度と、白地着色の低減の両立が困難であるという問題があった。

【0010】これらの問題は支持体上に塗設された親水性コロイド層自身の薄層化で改良できることが一般に知られている。すなわち、薄層化によって、処理時に染料は溶出しやすくなり、かつ、より少ない量のイラジエーション防止染料で同等のイラジエーション防止効果が期待できる。

【0011】しかし、近年、映画用カラープリント感光材料ではより高い画像濃度が要求されるようになり、そのため、塗布銀量、塗布カプラー量を一定以上にする必要があり、薄層化が難しい状況になってきている。そのため、より白地着色の低減の点で好ましい、すなわち、残色の少ない染料固体分散物、および、残色の少ない水溶性染料が求められている。特に、塗布銀量の多いときにも、好ましく使用できる染料が求められているが、満足のいくものは未だ得られていなかった。

【0012】一方、映画用カラープリント感光材料では取り扱いの簡便性も要求される。すなわち、この様な感光材料を完全暗黒下で取り扱うことは作業効率の上から好ましくなく、セーフライトを使用し、肉眼でも確認しながら取り扱えることが好ましい。この様なセーフライトとしては肉眼の視覚感度が高く、かつ、感光材料の感度が比較的低く、実用的に影響を及ぼさない波長を持つものが用いられる。映画用カラープリント感光材料を取り扱う業界では緑感光性乳剤層と、赤感光性乳剤層の感光波長の谷間に当たる590nm付近にピークを持つナトリ

ウムランプが用いられている。

【0013】この波長領域は赤感光性乳剤層の分光感度が短波側に広がっている領域であり、わずかながらであるが、赤感光性層が感度を持っている。そのため、長時間セーフライトにさらした状態で作業すると、赤感光性層が感光し、シアンかぶりが発生し好ましくない結果となることがある。そのため、長時間セーフライトにさらしても、シアンかぶりが発生しないよう映画用カラープリント感光材料にセーフライト適性を持たせることが必要である。

【0014】そのためには590nm領域に吸収を持つ染料を使用することが好ましい。感光材料の取り扱い時に使用するセーフライトは、感光材料の表側からも、裏側からも入射する。従って、この染料を赤感光性層のみ効果的に働くように設置し、他の層への影響をできるだけ小さくすることが好ましいことがわかる。

【0015】590nm付近に吸収を持つ染料としては一部のピリドンオキサノール染料が知られている。しかし、それらを水溶液として感光材料中に使用した場合には、感光材料中を拡散し、ハロゲン化銀乳剤に吸着し、感光材料の保存中にその写真性能を変化させるという好ましくない効果を及ぼすことが、我々の研究の結果明らかとなった。そのため、そういう悪影響のない、染料を用いて、セーフライト適性を改良する手段が求められていた。

【0016】特許第2618731、特開2000-10223はある種の固体分散染料を写真感光材料に使用し、アンチハレーション、および、イラジエーション防止のために使用することを開示する。この染料は近赤外部に吸収があり、かつ、脱色しやすいという優れた特徴を有する。しかし、その吸収波長の観点から、本発明のような映画用カラープリント感光材料に用いて、そのセーフライト適性を改良するというようなことは予想外のことであり、全く記載もされていない。本発明はかかる知見にもとづいてなされたものである。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明はセーフライト適性がよく、保存性に優れ、鮮鋭度が優れ、迅速処理適性がある映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料を提供することが目的である。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、上記課題は下記の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料によって達成されることを見出した。すなわち、

<1> 透明支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、および赤感性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも1層ずつ有し、かつ、非感光性親水性コロイド層を少なくとも1層有する映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料において、前記ハロゲ

ン化銀乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤粒子は粒子全体の塩化銀含有率が90モル%以上であり、少なくとも1層が前記一般式(1)で示される染料の固体微粒子分散物を含有することを特徴とする映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

<2> 前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤粒子は粒子全体の塩化銀含有率が95モル%以上であることを特徴とする<1>に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

10 <3> 一般式(1)で示される染料の固体微粒子分散物を少なくとも1層の非感光性親水性コロイド層に含有することを特徴とする<1>又は<2>に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

<4> 一般式(1)で示される染料の固体微粒子分散物を、支持体から見て、赤感性ハロゲン化銀乳剤層の外側にある非感光性親水性コロイド層に含有することを特徴とする<1>～<3>のいずれか1項に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

20 <5> 一般式(1)で示される染料の固体微粒子分散物を、支持体から見て、赤感性ハロゲン化銀乳剤層の内側にある非感光性親水性コロイド層に含有することを特徴とする<1>～<3>のいずれか1項に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

<6> 一般式(1)で示される染料の固体微粒子分散物を、支持体から見て、赤感性ハロゲン化銀乳剤層の外側にある非感光性親水性コロイド層と、支持体から見て、赤感性ハロゲン化銀乳剤層の内側にある非感光性親水性コロイド層とに含有することを特徴とする<1>～<3>のいずれか1項に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

30 <7> 該透明支持体上で、感光性ハロゲン化銀乳剤層のうち、緑感性ハロゲン化銀乳剤層が支持体から見て最も遠いところに位置し、青感性ハロゲン化銀乳剤層が支持体から見て最も近いところに位置し、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が緑感性ハロゲン化銀乳剤層と青感性ハロゲン化銀乳剤層の間に存在することを特徴とする<1>～<6>のいずれか1項に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

<8> 前記一般式(IIa)又は(IIb)で示されるオキサノール化合物を含有することを特徴とする<1>～<7>のいずれか1項に記載の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明について詳細に説明する。本発明の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料は、透明支持体上に、少なくとも、青感性(イエロー発色性)ハロゲン化銀乳剤層、緑感性(マゼンタ発色性)ハロゲン化銀乳剤層、赤感性(シアン発色性)ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層を有し、更に必要に応じて、その他の層を有してなる。

【0020】好ましい層順の例としては、透明支持体から順に非感光性親水性コロイド層、青感性イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、非感光性親水性コロイド層（混色防止層）、赤感性シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層、非感光性親水性コロイド層（混色防止層）、緑感性マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、非感光性親水性コロイド層（保護層）である。しかし、目的に応じて、上記設置順を変更しても、感光性ハロゲン化銀乳剤層又は非感光性親水性コロイド層の数を増減させてもかまわない。

【0021】〔感光性ハロゲン化銀乳剤層〕前記感光性ハロゲン化銀乳剤層は、少なくとも、ハロゲン化銀乳剤及び色素形成カプラーを含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。

【0022】（ハロゲン化銀乳剤）本発明においては、前記感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層（好ましくは2層以上、さらに好ましくは全ての感光性ハロゲン化銀乳剤層）のハロゲン化銀乳剤粒子は、ハロゲン組成で90モル%以上が塩化銀である。前記ハロゲン化銀乳剤粒子は、粒子全体の塩化銀含有率が90モル%未満であると、十分な迅速処理性が得られない。また、感光材料を連続的に処理すると、処理液中に他のハロゲンイオン（例えば、臭素イオン、沃素イオン）が急激に蓄積し、現像活性の低下を引き起こす。この点からも塩化銀含有率が90%以上であることが好ましい。更に、ハロゲン化銀粒子を構成する全ハロゲン化銀の95モル%以上が塩化銀であることがより好ましく、98モル%以上が塩化銀であることが特に好ましい。

【0023】ハロゲン化銀粒子は銀イオンを含む水溶液と、ハロゲンイオンを含む水溶液を同時に添加する、いわゆるダブルジェット添加法により、形成することが好ましい。このダブルジェット添加法は一段で粒子形成を終了するものであってもよいし、粒子形成が終了するまでに2段、3段あるいはそれ以上を必要とするものであってもよい。2段、あるいは3段以上のダブルジェット添加法を使用すると、必要な性能を満足させるために粒子内に2重構造、3重構造、あるいはそれ以上の構造を形成することができる。ダブルジェット添加法ではいわゆる流量加速法、あるいは濃度加速法を用いることもできる。これらの方法は粒子形成時の過飽和度を制御することができるため、粒子の単分散性をコントロールすることが可能である。

【0024】また、本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、塩臭化銀乳剤の場合には臭化銀含有率において少なくとも10モル%を超える局在相を有することが好ましい。臭化銀含有率が10モル%以下の臭化銀局在相の場合には、感度が不十分となることがある。このような臭化銀含有率の高い局在相の配置は圧力性、処理液組成依存性等の観点から、粒子表面近傍にあることが好ましい。ここで粒子表面近傍とは、最表面から測って、用いるハロゲン化銀粒子の粒子サイズの1/5以内の位置の

ことである。1/10以内の位置であることが更に好ましい。臭化銀含有率の高い局在相としては、立方体又は14面体塩化銀粒子のコーナー部に、臭化銀含有率において少なくとも10モル%を超える局在相がエピタキシャル成長したものも好ましい。

【0025】臭化銀含有率の高い局在相の臭化銀含有率は10モル%を超えることが好ましいが、臭化銀含有率が高過ぎると感光材料に圧力が加えられたときに減感を引き起こしたり、処理液の組成の変動によって感度、階調が大きく変化してしまう等の写真感光材料にとって好ましくない特性が付与されてしまう場合がある。臭化銀含有率の高い局在相の臭化銀含有率は、これらの点を考慮に入れて、10～60モル%の範囲が更に好ましく、20～50モル%の範囲が最も好ましい。臭化銀含有率の高い局在相の臭化銀含有率は、X線回折法（例えば、「日本化学会編、新実験化学講座6、構造解析」丸善、に記載されている）等を用いて分析することができる。

【0026】臭化銀含有率の高い局在相は、乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.1～20%の銀から構成されていることが好ましく、0.5～7%の銀から構成されていることが更に好ましい。このような臭化銀含有率の高い局在相とその他の相との界面は、明瞭な相境界を有していてもよいし、ハロゲン組成が徐々に変化する転移領域を有していてもよい。このような臭化銀含有率の高い局在相を形成するには様々な方法を用いることができる。例えば、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩とを片側混合法あるいは同時混合法で反応させて局在相を形成することができる。更に、既に形成されているハロゲン化銀粒子を、より溶解度積の低いハロゲン化銀に変換するコンバージョン法を用いても局在相を形成することができる。例えば、立方体又は14面体ハロゲン化銀宿主粒子に水溶性臭化物溶液を添加するか、あるいは前記ハロゲン化銀宿主粒子よりも平均粒径が小さく、しかも臭化銀含有率が高い臭化銀あるいは塩臭化銀微粒子を混合した後、熟成することによって臭化銀含有率の高い局在相を形成することができる。

【0027】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、主として（100）面からなる立方体、あるいは14面体であるが、（111）或いは（100）面からなる平板状であってもよい。前記ハロゲン化銀粒子の大きさは、通常用いられる範囲内であればよいが、平均粒径が0.1～1.5 μm であることが好ましい。粒径分布は多分散であっても単分散であってもよいが、単分散であるほうが好ましい。単分散の程度を表す粒子サイズ分布は、統計学上の標準偏差（s）と平均粒子サイズ（d）との比（s/d）で0.2以下が好ましく、0.15以下が更に好ましい。また、2種類以上の単分散乳剤を混合して用いることも好ましく行える。

【0028】透過感光材料である映画用カラープリント感光材料は拡大投影して使用されるため、高い光学濃

度、細かな粒状性、高い鮮鋭度が要求される。高い光学濃度を満足するためには高い塗布銀量が必要であり、好ましくは 1.0 g/m^2 以上、更に好ましくは 1.5 g/m^2 以上である。しかしながら、塗布銀量が多すぎると、前述のごとく、膜厚が大きくなり、鮮鋭度の悪化を引き起こし、また、迅速処理の点からも好ましくないため、塗布銀量は 3.0 g/m^2 以下であることが好ましい。尚、各乳剤層のハロゲン化銀乳剤は、2種以上、好ましくは3種以上混合して使用することが好ましい。また、塗布銀量が多いと鮮鋭度の悪化を引き起こすが、それを補償するためには後述するように、本発明における染料によるハレーション防止あるいはイラジエーション防止技術が特に有効である。

【0029】(併用可能なハロゲン化銀乳剤)本発明において併用できるハロゲン化銀乳剤としては、任意のハロゲン組成のハロゲン化銀乳剤を用いてもよいが、迅速処理性の観点から、塩化銀含有率が90モル%以上、より好ましくは95モル%以上の塩(沃)化銀、塩(沃)臭化銀が好ましく、更には塩化銀含有率が98モル%以上のハロゲン化銀乳剤が好ましい。

【0030】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、8面体、14面体のような規則的な結晶形を有するもの、双晶面等の結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直径が約 $10 \mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0031】本発明において併用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(以下、RDと略す)No. 17643(1978年12月)、22~23頁、'I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)'、及び同No. 18716(1979年11月)、648頁、同No. 307105(1989年11月)、863~865頁、及びグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P.Glafkides, Chemie et Physique Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V.L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)等に記載された方法を用いて調製することができる。

【0032】米国特許第3,574,628、同第3,655,394及び英国特許第1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用することができる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutof, Photographic Science and Engineering)、第14巻2

48~257頁(1970年);米国特許第4,434,226、同第4,414,310、同第4,433,048、同第4,439,520及び英国特許第2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。

【0033】結晶構造は一樣なものである、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものである、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロタン銀、酸化鉛等のハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0034】上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも、表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号公報に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542号公報に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、 $3\sim40 \text{ nm}$ が好ましく、 $5\sim20 \text{ nm}$ が特に好ましい。

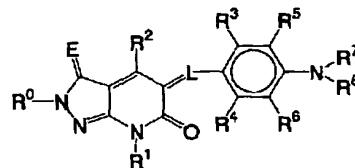
【0035】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成及び分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤は、RD No. 17643、同No. 18716及び同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0036】(一般式(1)で示される染料)以下に、一般式(1)で表される化合物について詳述する。

【0037】

【化3】

一般式(1)



【0038】[式中、Lは窒素原子又は1、3、5もしくは7個の置換されていてもよいメチン基が共役二重結合で連結されて形成される基を表わし、EはO、S、N-R⁹を表わし; R⁰、R⁹は独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アミノ基、ヒドラジノ基、又はジアゼニル基を表わし、これらの基は更に置換基によつて置換されていてもよい。; R¹は水素原子、アルキル基、アリール基、ア

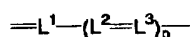
ルケニル基、アルキニル基、または複素環基を表わし、水素原子以外の基は更に置換基によつて置換されていてもよい。； R^1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、カルボキシ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはアルキニル基を表わし、アルキル基、アリール基、アルケニル基、複素環、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキニル基は更に置換基によつて置換されていてもよい。； R^2 と R^3 とは互いに連結して環を形成してもよく； R^1 及び R^4 は互いに独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリールオキシ基又はアリール基を表わし、 R^5 、 R^6 は独立に水素原子もしくは置換基を表わし、 R^7 、 R^8 は互いに独立に、アルキル基、アリール基、ビニル基、アシル基、又はアルキルもしくはアリールスルホニル基を表わす。ただし、 R^3 と R^5 、 R^4 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^5 と R^7 、 R^6 と R^8 は互いに連結して環を形成していてもよい。]

【0039】以下に、一般式(I)の各基について詳述する。 L は、好ましくは窒素原子又は下記一般式(Ia)で表わされるものであり、より好ましくは下記一般式(Ia)で表わされるものである。

【0040】

【化4】

一般式(Ia)



【0041】[式中、 L^1 、 L^2 、 L^3 は置換もしくは無置換のメチン基を表わし、 p は0又は1を表わす。]
 L^1 、 L^2 、 L^3 上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基を挙げることができる。 E で表わされる基のうち好ましいものは O 又は $N-R^9$ であり、 R^9 として好ましいものは、置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基(例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -オクチル)、置換されていてもよい炭素数3~6のアルケニル基(例えばアリル)、置換されていてもよい炭素数6~10のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル)、置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよいヒドラジノ基、置換されていてもよいジアゼニル基であり、 E が $N-R^9$ の場合には特に R^9 が R^0 と連結して環を形成したものが好ましい。 R^0 と R^9 が連結することにより形成される環として好ましいものはイミダゾール、トリアゾール、テトラゾール環であり、これらの

環は置換基を有していてもよく、また他の環と縮合環(例えばベンゾイミダゾール)を形成していてもよい。
 【0042】 R^0 で表わされる基のうち好ましいものは炭素数1ないし20の置換されていてもよいアルキル基(例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、 t -ブチル、 n -ブチル、 n -オクチル、 n -ドデシル、イソオクタデシル)、炭素数6ないし20の置換されていてもよいアリール基(例えば、フェニル、ナフチル)、環員数5もしくは6の置換されていてもよい複素環基(ヘテロ原子としては例えばB、N、O、S、Se、Teを含むもの)を表わす。複素環基の具体例としては置換されていてもよい、ピロリジル基、モルホリノ基、2-ボラー-1,3-ジオキサニル基、1,3-チアゾリジニル基、などの飽和ヘテロ環、置換されていてもよいイミダゾリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾテルラゾリル、ベンゾセレナゾリル、ビリジル、ピリミジニル、キノリニルなどの不飽和ヘテロ環が挙げられる。これらの基上に置換されていてもよい置換基は、染料の固体微粒子分散体を塗布する際に、染料分子を溶解させるような基(例えばスルホン酸基)以外であれば、特に制限はなく、例えば、ハロゲン原子(例えばF、Cl、Br、I)、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基(例えばメトキシ、イソプロポキシ、ヘキサデシルオキシ)、炭素数6~10のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、2,4-ジ- t -ベンチルフェノキシ、 m -ペンタデシルフェノキシ、 p -メトキシフェニル、3,5-ジクロロフェニル)、炭素数1~20のアルキル基(メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 t -ブチル、2-メトキシエチル、トリフルオロメチル)、炭素数6~10のアリール基(例えばフェニル、2-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3,5-ジカルボキシフェニル、3-クロロフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ヘキシルフェニル、2-ナフチル)、無置換のアミノ基、炭素数1~20の置換アミノ基(例えばジメチルアミノ、メチルアミノ、ジエチルアミノ、フェニルアミノ、アセチルアミノ、メタンスルホニルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、フェニルチオカルバモイルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ)、無置換のカルバモイル基、炭素数2~20の置換カルバモイル基(例えばエチルカルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル、オクタデシルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ピロリジノカルボニル)、無置換のスルファモイル基、炭素数1~20の置換スルファモイル基(例えば、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、 t -ブチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ピロリジノスルホニル、3-(2,4-ジ- t -ベンチルフェノキシ)ブチルスルファモイル)、炭素数1~20のアルキルもしくは炭素数6~10のアリールチオ基(例えばメ

チルチオ、フェニルチオ、ベンジルチオ、オクタデシルチオ)、炭素数1~20のアルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル、2-エトキシエチルスルホニル)、炭素数6~10のアリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル、ドデシルベンゼンスルホニル、2-(2-メトキシエトキシ)-5-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)-ベンゼンスルホニル)、炭素数2~20のエステル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル)である。

【0043】R^oで表わされる基のうち特に好ましいものは、水素原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基(例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ヘキシル、n-デシル、イソプロピルであり、上記の好ましい置換基で置換されていてもよい)、炭素原子数6ないし10のアリール基(例えばフェニル、ナフチルであり、上記の好ましい置換基で置換されていてもよい)、5もしくは6員の複素環基(例えば2-ピリジル、4-ピリジル、2-ベンズチアゾリル、2-(1-メチルイミダゾリル)、4,6-ジエチルアミノ-2-トリアジニルなど)である。

【0044】R¹で表わされる基のうち好ましいものは、水素原子、炭素原子数1ないし20の置換されていてもよいアルキル基、炭素原子数6ないし10の置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい複素環基(環員数は5もしくは6、ヘテロ原子としてはB、N、O、S、Se、Teのうちから選ばれるもの)である。これらの基上に置換する基として好ましいものは、R^o上の好ましい置換基として上述した基が挙げられる。R¹で表わされる基のうちより好ましいものは、水素原子、炭素原子数1ないし10のR^o上の置換基として上述した基で置換されていてもよいアルキル基(例えばメチル、エチル、n-プロピル、t-ブチル、ベンジル、2-メトキシエチル、トリフルオロメチル、ベンゾイルオキシメチル)、R^o上の置換として上述した基で置換されていてもよいフェニル基(例えばフェニル、4-カルボキシフェニル、4-メトキシフェニル、3-クロロフェニル、3-トリフルオロメチルフェニル、2-メタンスルホニル-4-ニトロフェニル、2-ニトロ-4-ジメチルスルファモイルフェニル、4-メタンスルホニルフェニル)、環員数5もしくは6の複素環基(例えば2-ピリジル、4-ピリジル、3-ピリジル、2-ベンズチアゾリル、2-(1-メチルイミダゾリル)、4,6-ジブチルアミノ-2-トリアジニルなど)である。

【0045】R²で表わされる基のうち好ましいものは、水素原子、炭素原子数1ないし20の置換されていてもよいアルキル基、炭素原子数6ないし10の置換されていてもよいアリール基、炭素原子数1ないし20の置換されていてもよいカルバモイル基、炭素原子数2ないし20の置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、炭素

原子数7ないし11の置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、カルボキシ基、または水酸基である。これらの基上に置換する基として好ましいものは、R^o上の好ましい置換基として上述した基が挙げられる。R²で表わされる基の好ましい例としては、メチル、エチル、t-ブチル、トリフルオロメチル、2-エチルヘキシル、ペンタデシル、フェニル、4-カルボキシフェニル、4-メトキシフェニル、4-ニトロフェニル、カルバモイル、メチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ピロリジノカルボニル、モルホリノカルボニル、ヒドロキシエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル、4-カルボキシフェニルカルバモイル、2-メトキシエトキシカルバモイル、2-エチルヘキシルカルバモイル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ベンジロキシカルボニル、2-メトキシエトキシカルボニル、2-ドデシルオキシエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0046】R³およびR⁴で表わされる置換基のうち好ましいものは水素原子、塩素原子、フッ素原子;置換もしくは無置換の炭素原子数1~10のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、オクチルオキシ)、置換もしくは無置換の炭素数1~10のアルキル基(例えばメチル、イソプロピル、2-メトキシエチル、ベンジル)を表わす。R³およびR⁴で表わされる置換基のうち特に好ましいものは水素原子、塩素原子、炭素原子数1ないし5のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、t-アミル)、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ、2-メトキシエトキシ)である。

【0047】R³及びR⁴で表わされる置換基は、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、水酸基、シアノ基又は直接もしくは2価の連結基を介してベンゼン環に結合した置換もしくは無置換の炭素数1~10のアルキル基(例えばメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル)、又は炭素原子数6~10の置換もしくは無置換のアリール基(例えばフェニル、ナフチル、4-カルボキシフェニル、3-スルファモイルフェニル、5-メタンスルホンアミド-1-ナフチル)を表わし、2価の連結基は、例えば-O-O-、-NHCO-、-NHSO₂-、-NHCOO-、-NHCONH-、-COO-、-CO-、-SO₂-、-NR-〔Rは水素原子または置換もしくは無置換の炭素数1~16のアルキル基(例えばメチル、エチル、n-ブチル)を表わす。〕などを表わす。R³及びR⁴で表わされる基のうち特に好ましいものは水素原子又は炭素原子数1ないし8のアルキル基(例えば、メチル、イソブチル、シクロヘキシル、2-エトキシプロピル、エチル)である。

【0048】R³及びR⁴で表わされるアルキル基は互いに同じでも異なっても良く、炭素数1~18のアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、イソブチル、

10

20

30

40

50

n-オクチル、n-ドデシル、n-オクタデシル)が好ましく、置換基(例えばシアノ基、水酸基、メトキシ基、カルボン酸基、エトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基、アセトアミド基、メタンスルホンアミド基などのアミド基、塩素原子、フッ素原子などのハロゲン原子など)を有していても良い。R'及びR''で表わされるアリール基は互いに同じでも異なっても良く、置換もしくは無置換のフェニル基(置換基として例えばカルボン酸基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、フッ素原子)、炭素数2~18のアシル基(例えばアセチル、プロピオニル、ステアロイル)、炭素数1~18のスルホニル基(例えばメタンスルホニル、エタンスルホニル、オクタンスルホニルなど)、炭素数1~18のカルバモイル(例えば無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、オクチルカルバモイル)、炭素数1~18のスルファモイル基(例えば無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、ブチルスルファモイル)、炭素数2~18のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、トリクロロエトキシカルボニル、デシロキシカルボニル)、炭素数1~18のアルコキシ基(例えばメトキシ、ブトキシ、ペンタデシルオキシ)、アミノ基(例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジヘキシルアミノ))又は置換もしくは無置換のナフチル基(置換基としてはフェニル基の場合と同じものを挙げられる。)が好ましい。

【0049】R'及びR''で表わされるビニル基は互いに独立に、炭素原子数2ないし18の置換もしくは無置換のビニル基(例えばビニル、1-プロペニル、2,2-ジメチルビニル、1-メチル-1-プロペニルなど)が好ましい。R'及びR''で表わされるアシル基は互いに独立に、置換されていてもよい炭素原子数1ないし18の脂肪族もしくは芳香族のアシル基(例えばアセチル、ヒバロイル、ベンゾイル、2-カルボキシベンゾイル)が好ましい。R'及びR''で表わされるアルキルもしくはアリールスルホニル基は互いに独立に、置換されていてもよい炭素原子数1ないし18のアルキルもしくはアリールスルホニル基(例えばメタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、3-カルボキシベンゼンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、ヒドロキシメタンスルホニル)が好ましい。

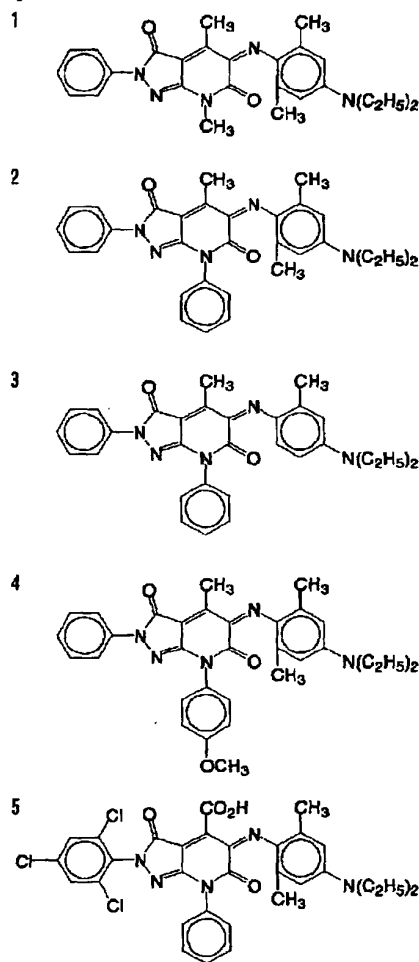
【0050】R³とR⁵、R⁴とR⁶とが連結して形成される環として好ましいものは5員又は6員環であり、とくにベンゼン環などの芳香族環あるいはピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、ピリミジン環などの複素芳香族環が好ましい。R⁵とR⁷、R⁶とR⁸とが連結して形成される環として好ましいものは5員又は6員環である。R⁷とR⁸とが連結して形成される環として好ましいものは5員又は6員環であり、とくにピロリジン環、ペリジン環、またはモルフォリン環が好ましい。

【0051】一般式(1)で表わされる化合物の有する

いずれの置換基も置換基としてスルホン酸基などpKa(酸解離定数)が2以下の基は好ましくなく、pKaが3以上の基が好ましい。とくに現像時の感光材料からの流出を容易にするためpKaが3以上12以下の基、特に好ましくは4以上11以下の基を1個ないし4個有することが好ましい。このような基の例としてはカルボキシル基、フェノール性水酸基、-NHSO₂-基、-COCH₂CO-などの活性メチレン基、などを挙げることができ、特に、アリール基に直接結合したカルボキシル基が好ましい。以下に一般式(1)で表わされる化合物の具体例を挙げるが、本発明の範囲は、これらのみに限定されるものではない。

【0052】

【化5】

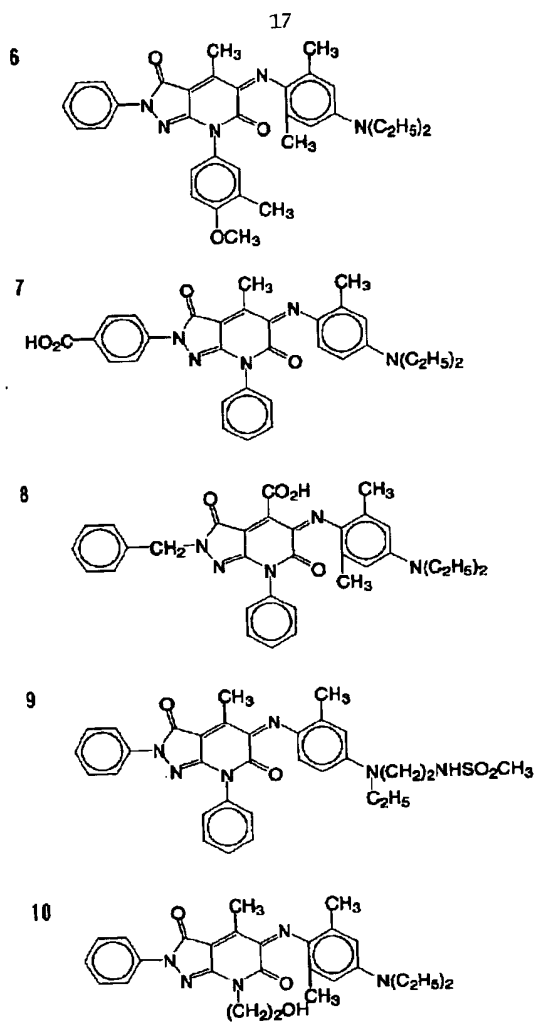


【0053】

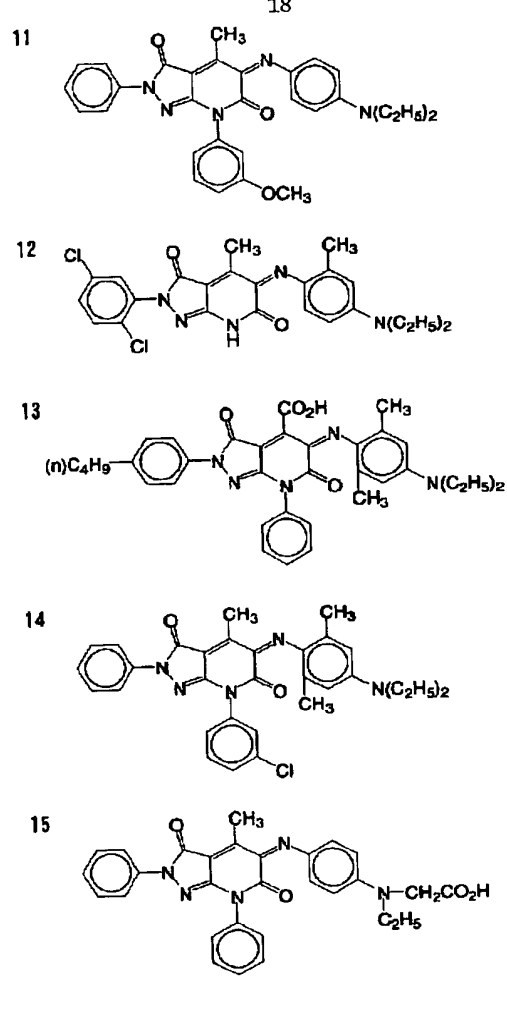
【化6】

(10)

特開 2002-169254



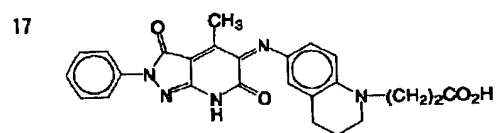
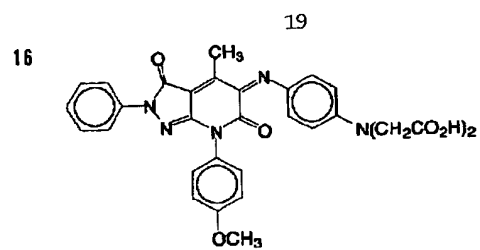
[0054]
[化7]



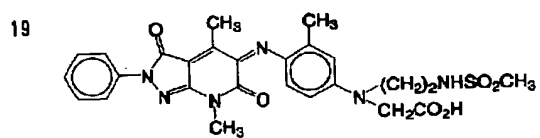
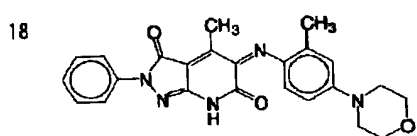
[0055]
[化8]

(11)

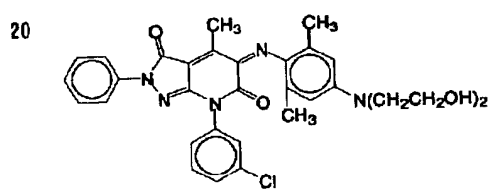
[0056]
[化9]



10



20

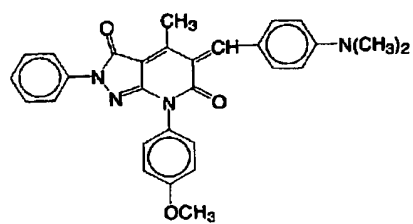


30

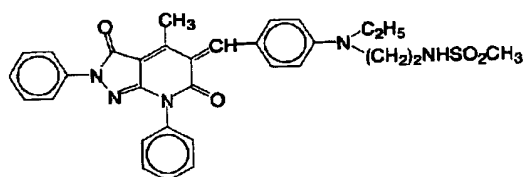
(12)

22

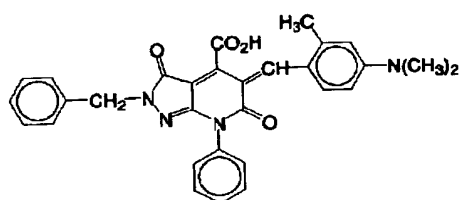
21
21



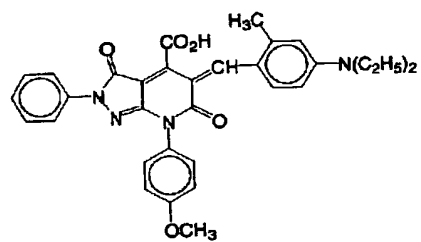
22



23



24



[0057]

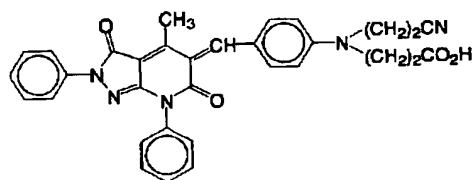
[化10]

(13)

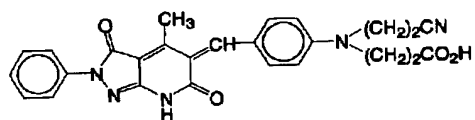
24

23

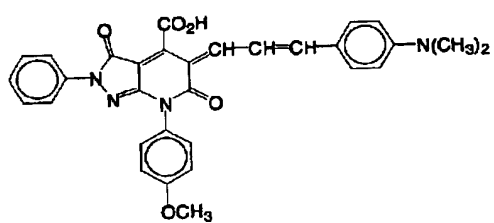
25



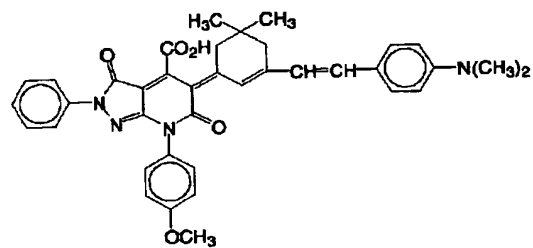
26



27



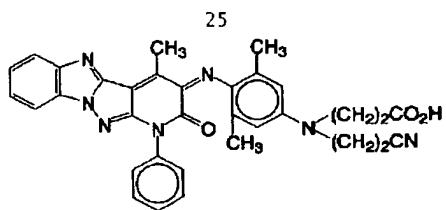
28



[0058]

[化11]

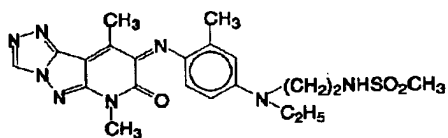
29



[0059]

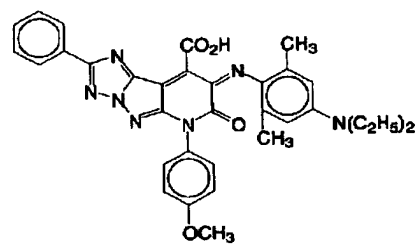
[化12]

30



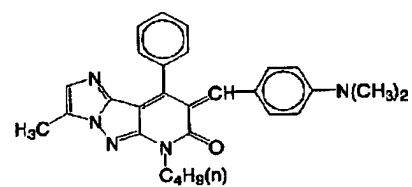
10

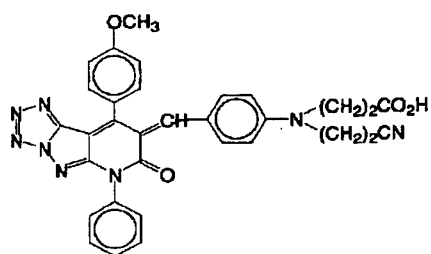
31



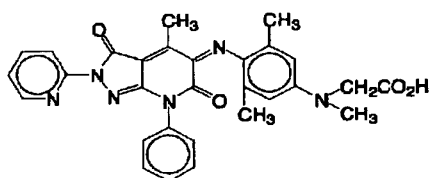
20

32

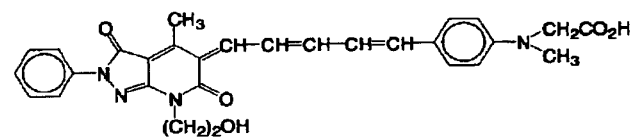


27
33

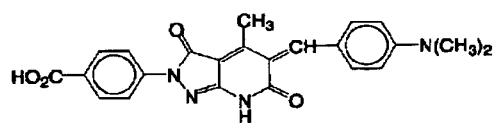
34



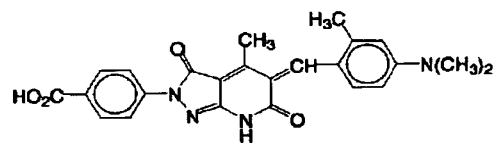
35



36



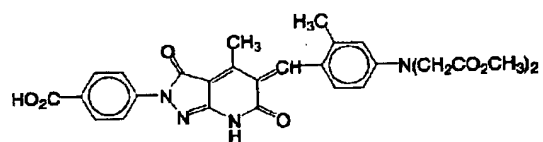
37



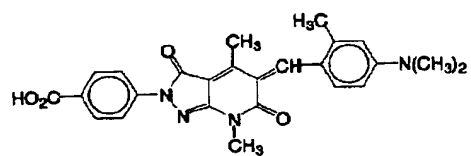
(16)

29

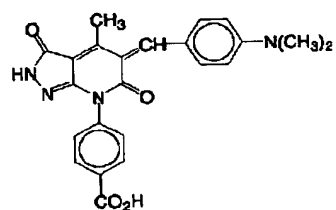
38



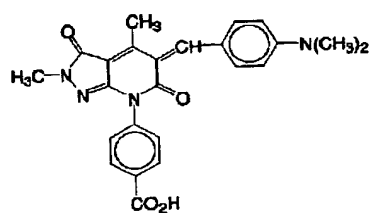
39



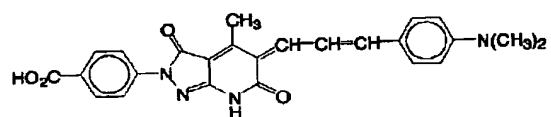
40



41



42

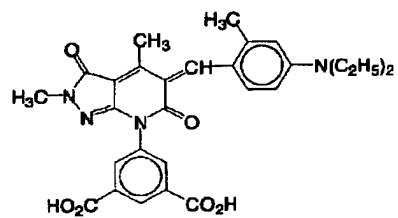


【0061】

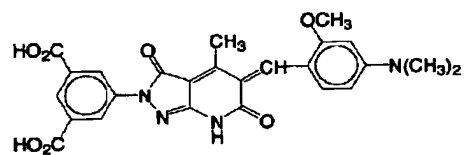
【化14】

31

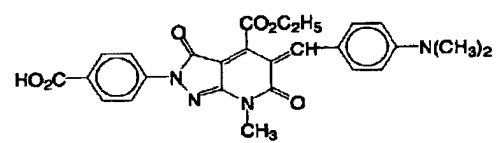
43



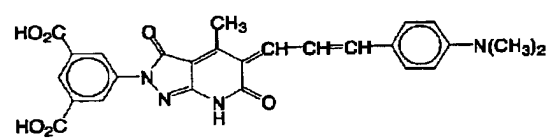
44



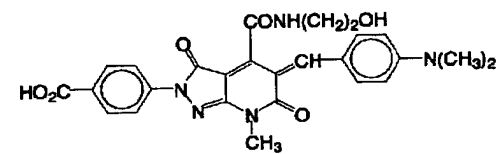
45



46



47



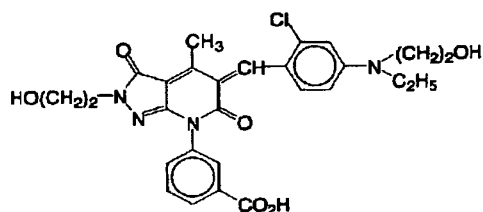
[0 0 6 2]

【 化 1 5 】

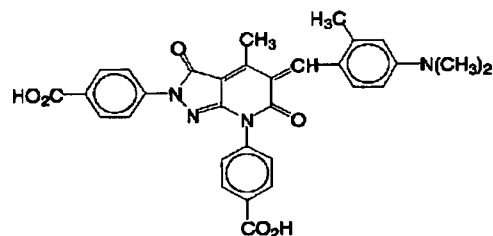
33

34

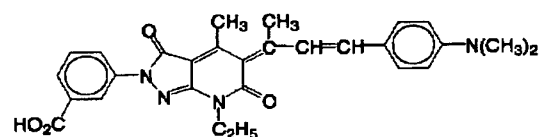
48



49



50

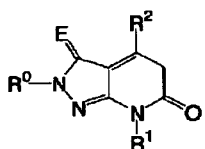


【0063】本発明の化合物は、特開昭52-135335に記載された方法を参考にして合成することができる。すなわち一般式(I-a)で表わされる化合物をニトロソアニリン類、ベンズアルデヒド類、桂皮アルデヒド類と縮合させて合成することができる。

【0064】

【化16】

一般式(I-a)



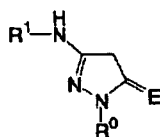
【0065】〔式中R⁰、R¹、R²、Eは一般式(I)における定義と同義の基を表わす。〕

一般式(I-a)で表わされる化合物は下記一般式(I-b)で表わされる化合物と一般式(I-c)で表わされる化合物とを酸性条件下で加熱することによって合成

【0066】

【化17】

一般式(I-b)



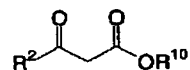
【0067】〔式中R⁰、R¹、Eは一般式(I)にお

るR⁰、R¹、Eと同義の基を表わす〕

【0068】

【化18】

一般式(I-c)



30 【0069】〔式中R²は一般式(I)におけるR²と同義の基を表わし、R¹⁰はアルキル基またはアリール基を表わす〕

なお当然のことながら一般式(I)又は一般式(I-a)で表わされる化合物上の官能基は公知の方法で他の官能基へ変換することが可能である。

【0070】以下に本発明の化合物の合成法の具体例を挙げる。

合成例1-化合物2の合成-

1-フェニル-3-アニノ-2-ピラゾリン-5-オン(25g)、アセト酢酸エチル(18g)、および酢酸(150ml)を6時間加熱還流した。反応液を水で希釈し、生じた固体をアセトニトリルから結晶化させることにより、10.9gの2,7-ジフェニル-4-メチルピラゾロ[3,4-b]ピリジン-3,6-ジオンを得た。融点は145-147℃であった。この化合物3.17gにメタノール150mlとトリエチルアミン1.4mlを加えて溶かし、さらにN,N-ジエチル-2,5-ジメチル-4-ニトロソアニリン塩酸塩2.4gと無水酢酸0.94mlを加え、室温で1時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、メタノールで洗った後、酢酸エチルとクロロホルムの1:5混合物に溶かして、シリカゲルの

ショートカラムを通して精製した。溶媒を留去した後、クロロホルムに溶解し、メタノールを加えて結晶を析出させた。濾取、乾燥して0.3gの化合物2を得た。融点は183-185°Cであった。

【0071】合成例2-化合物12の合成-

3-アミノ-1-(2,5-ジクロロフェニル)-2-ピラゾリン-5-オン48.8gに酢酸200mlとアセト酢酸エチル26.4gを加え2時間還流した。反応液を水800mlに注入し、生じた結晶を濾取し、水、イソプロパノール、酢酸エチルの順で洗った。この結晶をイソプロパノール200mlに分散させ、加熱攪拌して洗った後、濾取し、乾燥して4.7gの4-メチル-2-(2,5-ジクロロフェニル)ピラゾロ[3,4-b]ピリジン-3,6-ジオンを得た。この化合物3.1gにメタノール200mlとトリエチルアミン1.4mlを加えて溶かした後、N,N-ジエチル-4-ニトロソメタトルイジン1.92gと無水酢酸0.94mlを加え、室温で30分攪拌した。酢酸0.7mlを加えた後水500mlに注入しクロロホルムで抽出した。抽出物をシリカゲルクロマトグラフィーにて2回精製し青緑色の部分を集め、溶媒を留去して0.6gの化合物12を得た。融点は300°C以上であった。

【0072】合成例3-化合物14の合成-

3-(3-クロロフェニルアミノ)-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン5.7gに酢酸30mlとアセト酢酸エチル4gを加え浴温150°Cで10時間20分加熱攪拌した。不溶物を反応液が熱いうちに濾取し、イソプロパノールで洗い風乾して、2.3gの7-(3-クロロフェニル)-2-フェニル-4-メチルピラゾロ[3,4-b]ピリジン-3,6-ジオンを得た。融点は278-282°Cであった。この化合物1.5gにメタノール100mlとトリエチルアミン0.6mlを加え、微量の不溶物を濾過して除いた後、1.1gのN,N-ジエチル-3,5-ジメチル-4-ニトロソアニリン塩酸塩と0.41mlの無水酢酸を加え室温で30分間攪拌した。析出した結晶を濾取し、メタノールで洗浄した後、クロロホルムとメタノールの混合物を用いて再結晶し、0.2gの化合物14を得た。融点は178-180°Cであった。

【0073】合成例4-化合物36の合成-

2-(4-カルボキシフェニル)-4-メチルピラゾロ[3,4-b]ピリジン-3,6-ジオン2.8g、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド1.6g、酢酸25ml、無水酢酸5mlを混合し、内温70-75°Cで2時間加熱攪拌した。生じた結晶を濾取し、メタノールで洗浄した。この結晶をメタノール30mlに分散し、1時間還流した。不溶の結晶を濾取し、メタノールで洗浄し、乾燥して2.1gの化合物36を得た。融点は300°C以上であった。また、 $\lambda_{\max}=559\text{nm}$ 、 $\epsilon=4.18 \times 10^4$ (ジメチルスルホキシド)であった。

【0074】合成例5-化合物37の合成-

2-(4-カルボキシフェニル)-4-メチルピラゾロ[3,4-b]ピリジン-3,6-ジオン2.8g、4-ジメチルアミノ-2-メチルベンズアルデヒド1.8g、酢酸25ml、

無水酢酸5mlを混合し、内温80-85°Cで2時間攪拌した。生じた結晶を濾取し、メタノールで洗浄した。この結晶をメタノール50mlに分散し、1時間還流した。不溶の結晶を濾取し、メタノールで洗浄し、乾燥して2.7gの化合物37を得た。融点は300°C以上であった。また、 $\lambda_{\max}=582\text{nm}$ 、 $\epsilon=4.23 \times 10^4$ (ジメチルスルホキシド)であった。

【0075】合成例6-化合物39の合成-

2-(4-カルボキシフェニル)-4,7-ジメチルピラゾロ[3,4-b]ピリジン-3,6-ジオン6.0g、4-ジメチルアミノ-2-メチルベンズアルデヒド3.6g、酢酸30ml、無水酢酸10mlを混合し、内温80-85°Cで2時間加熱攪拌した。生じた結晶を濾取し、メタノールで洗浄した。この結晶をメタノール100mlに分散し、1時間還流した。不溶の結晶を濾取し、メタノールで洗浄し、乾燥して6.8gの化合物39を得た。融点は300°C以上であった。また、 $\lambda_{\max}=585\text{nm}$ 、 $\epsilon=4.35 \times 10^4$ (ジメチルスルホキシド)であった。

【0076】合成例7-化合物42の合成-

2-(4-カルボキシフェニル)-4-メチルピラゾロ[3,4-b]ピリジン-3,6-ジオン2.8g、4-ジメチルアミノケイ皮アルデヒド1.9g、酢酸25ml、無水酢酸5mlを混合し、内温80-85°Cで2.5時間加熱攪拌した。生じた結晶を濾取し、メタノールで洗浄した。この結晶をメタノール100mlに分散し、1時間還流した。不溶の結晶を濾取し、メタノールで洗浄し、乾燥して1.7gの化合物42を得た。融点は300°C以上であった。また、 $\lambda_{\max}=628\text{nm}$ 、 $\epsilon=6.16 \times 10^4$ (ジメチルスルホキシド)であった。

【0077】一般に、一般式(1)の染料は感光材料上の面積1㎡当たり1~1000mq程度用いられる。好ましくは、1㎡当たり1~250mq程度である。一般式(1)に示される染料をフィルター染料又はアンチハレーション染料として使用するとき、効果のある任意の量を使用できるが、光学濃度が0.05ないし、3.5の範囲になるように使用するのが好ましい。添加時期は塗布される前のいかなる工程でもよい。上記染料は、乳剤層やその他の親水性コロイド層のいずれにも用いることができる。上記染料を微結晶分散体として分散させる方法としては分散剤の存在下に公知の粉碎化手段、例えばボールミリング(ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミルなど)、サンドミリング、コロイドミリング、ジェットミリング、ローラーミリングなどによって形成させる方法(その場合は溶媒(例えば水、アルコールなど)を共存させてもよい)を用いることができる。或いは上記の化合物を適当な溶媒中で溶解させた後、上記の化合物の貧溶媒を添加して微結晶粉末を析出させてもよく、その場合には分散用界面活性剤を用いてもよい。或いは上記の化合物をpHコントロールすることによってまず溶解させ、その後pHを変化させて微結晶化させてもよい。分散体中の一般式(1)の化合物の微結晶粒子は、平均粒径

が10 μ m以下、より好ましくは2 μ m以下であり、特に好ましくは0.5 μ m以下であり、場合によっては0.1 μ m以下の微粒子であることが更に好ましい。

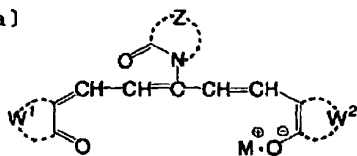
【0078】(親水性コロイド)親水性コロイドとしては、ゼラチンが代表的なものであるが、その他写真用に使しうるものとして従来知られているものはいずれも使用できる。

【0079】(オキソノール化合物)次に一般式(II a)又は(II b)で示されるオキソノール化合物について詳述する。

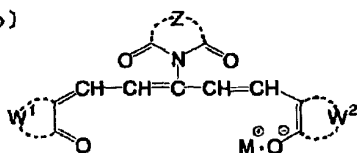
【0080】

【化19】

【II a】



【II b】



【0081】[式中、Z、W¹、W²はそれぞれヘテロ環を形成するに必要な原子団であり、Mはカチオンを示す。]

上記オキソノール化合物は、メチン基のメソ位に特定のヘテロ環基により置換されていることを特徴とする。式中、Zによって形成されるヘテロ環は、2員または3員の原子が表示されているため、Zは残りの原子団(およびそれに任意に結合できる置換基)を意味する。ヘテロ環は4員乃至7員であることが好ましく、5員また6員であることがさらに好ましい。ヘテロ環中のヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子および酸素原子がさらに好ましい。ヘテロ環には他のヘテロ環、脂肪族環又は芳香族環(好ましくは他のヘテロ環又は芳香族環)が縮合してもよい。

【0082】Zが形成するヘテロ環基の例には、2, 8-ジオキシイミダゾリジン-3-イル、2, 4-ジオキシオキサゾリジン-3-イル、ピロリドン、ピペリドン、スクシンイミド、フタルイミド、マレイミド、2, 4, 6-ピペリジントリオン-1-イル、2-ピロリジノン-1-イルおよびベルヒドロアゼシン-2, 10-ジオン-1-イルが含まれる。2, 4-ジオキシイミダゾリジン-3-イル、2, 4-ジオキシオキサゾリジン-3-イル、ピロリドン、ピペリドン、スクシンイミド、フタルイミドおよびマレイミドが好ましく、ピロリドン、ピペリドンがさらに好ましい。Zが形成するヘテロ環基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、

炭素原子数が1乃至20のアルキル基(メチル、エチル、プロピル、カルボキシメチル、スルホエチル)、炭素原子数が7乃至20のアラルキル基(例、ベンジル、フェネチル)、炭素原子数が1乃至8のアルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、炭素原子数が6乃至20のアリール基(例、フェニル、4-スルホフェニル、2, 5-ジスルホフェニル、4-カルボキシフェニル、ナフチル)、炭素原子数が6乃至20のアリールオキシ基(例、フェノキシ、ナフトキシ)、ハロゲン原子

10 (例、フッ素、塩素、臭素、ヨ素)、カルボキシル、炭素原子数が2乃至10のアルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、シアノ、炭素原子数が2乃至10のアシル基(例、アセチル、ピバロイル)、炭素原子数が1乃至10のカルバモイル基(例、カルバモイル、メチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル)、炭素原子数が1乃至20の置換アミノ基(例、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジスルホニルアミノ、N-エチル-N'-スルホエチルアミノ)、スルホ基およびオキシ基が含まれる。カルボキシル基およびスルホ基は、塩の状態であってもよい。

20 【0083】式(II a)又は(II b)において、W¹およびW²は、それぞれヘテロ環を形成する原子団である。形成するヘテロ環は、4員乃至7員であることが好ましく、5員または6員であることがさらに好ましい。ヘテロ環中のヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子および酸素原子がさらに好ましい。また、少なくとも一つの窒素原子をヘテロ原子として有することが好ましい。ヘテロ環は不飽和であることが好ましい。ヘテロ環には、他のヘテロ環、脂肪族環または芳香族環(好ましくは、他のヘテロ環または芳香族環)が縮合してもよい。式(II a)又は(II b)のヘテロ環のW¹とW²の部分は、同一の構造を有することが好ましい。ヘテロ環の例には、フラノン、ベンゾフラノン、ピロリノン、ピリドン、ピラゾロン、ピラゾリジンジオン、イソオキサゾロン、イミダゾロン、ピラゾロピリドン、バルビツール酸、ロダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、オキシインドール、ジアザインダノンおよびクマリンが含まれる。ベンゾフラノン、ピリドン、ピラゾロン、ピラゾリジンジオン、イソオキサゾロン、イミダゾロン、ピラゾロピリドン、バルビツール酸、オキシインドールおよびジアザインダノンが好ましい。ベンゾフラノン、ピラゾロン、ピラゾリジンジオンおよびイソオキサゾロンがさらに好ましい。

【0084】ヘテロ環は置換基を有していてもよい。置換基の例には、炭素原子数が1乃至20のアルキル基(例、メチル、エチル、プロピル、カルボキシメチル、スルホエチル)、炭素原子数が7乃至20のアラルキル基(例、ベンジル、フェネチル)、炭素原子数が1乃至8のアルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、炭素原

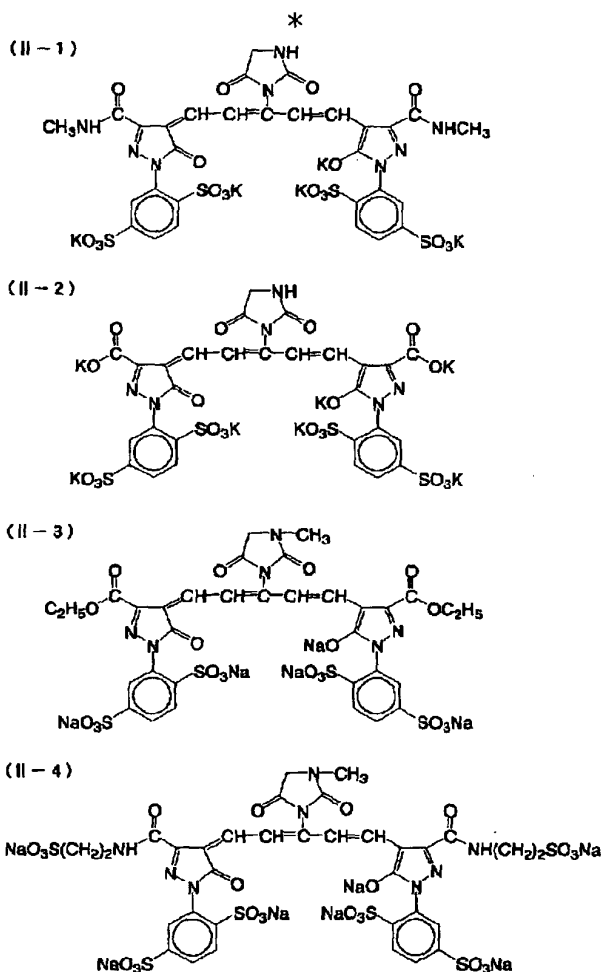
子数が6乃至20のアリール基（例、フェニル、4-スルホフェニル、2,5-ジスルホフェニル、4-カルボキシフェニル、ナフチル）、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、カルボキシル基、炭素原子数が2乃至10のアルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、シアノ基、炭素原子数が2乃至10のアシル基（例、アセチル、ビバロイル）、炭素原子数が1乃至10のカルバモイル基（例、カルバモイル、メチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル）、炭素原子数が1乃至10のスルファモイル基（例、メチルスルファモイル）、炭素原子数が1乃至20の置換アミノ基（例、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジスルホエチルアミノ、N-エチル-N'-スルホエチルアミノ）、スルホ基およびオキシ基が含まれる。カルボキシル基およびスルホ基は、塩の状態であってもよい。

*【0085】式(IIa)および(IIb)において、Mは、カチオンである。カチオンは、一価であることが好ましい。カチオンの例には、プロトン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン）および有機イオン（例、テトラアルキルアンモニウムイオン、ビリジニウムイオン）が含まれる。プロトン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオンおよびビリジニウムイオンが好ましく、プロトン、カリウムイオンおよびナトリウムイオンがさらに好ましい。なお、Mがプロトンの場合は、それに隣接する酸素原子と共に水酸基を形成する。

【0086】本発明のオキソノール化合物の具体例を以下に挙げる。

【0087】

【化20】



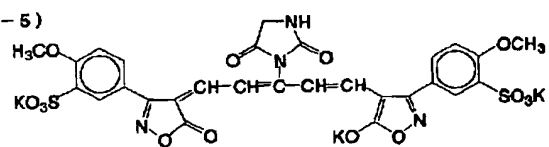
【0088】

【化21】

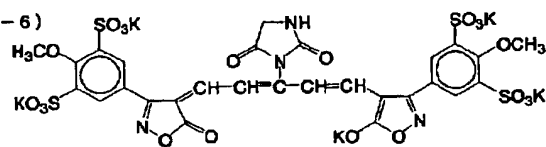
41

42

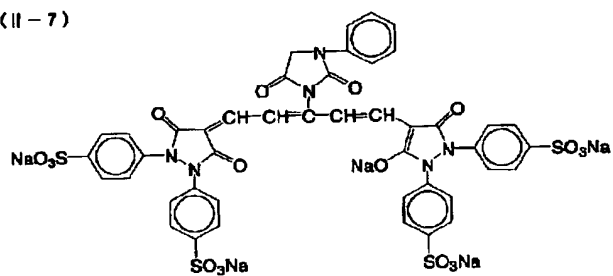
(II-5)



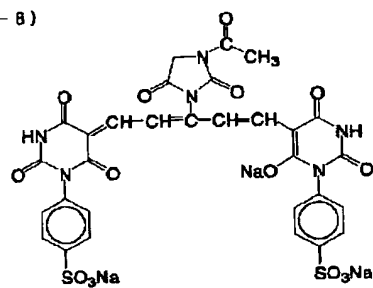
(II-6)



(II-7)



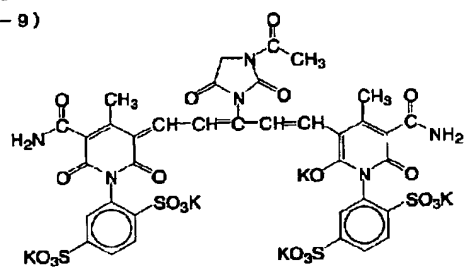
(II-8)



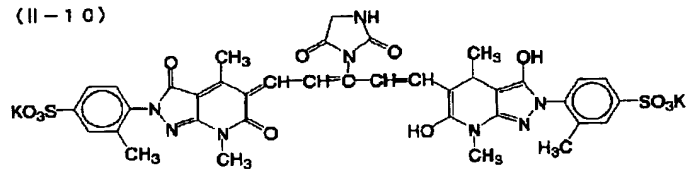
【0089】

【化22】

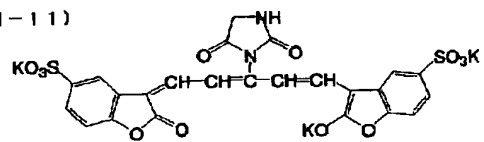
(23)

43
(II-9)

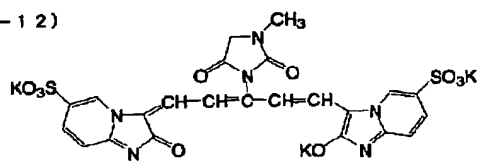
(II-10)



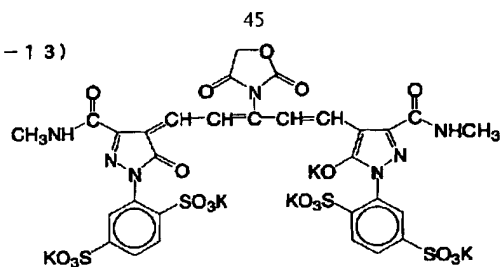
(II-11)



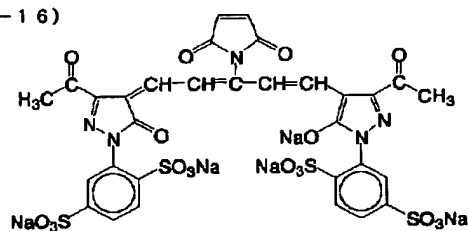
(II-12)

[0090]
[化23]

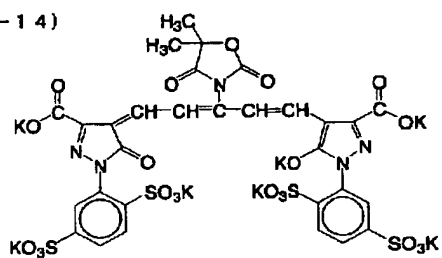
(II-13)



(II-16)

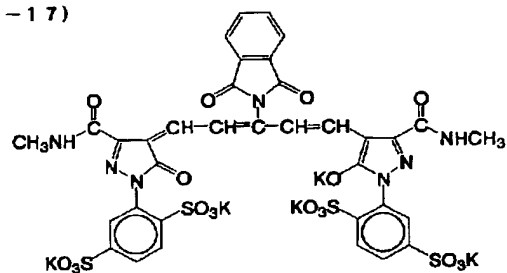


(II-14)

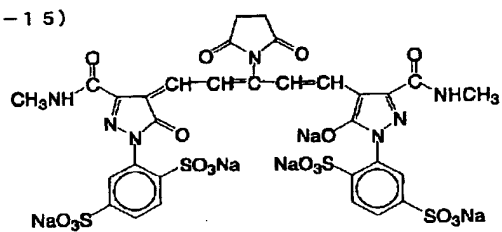


10

(II-17)

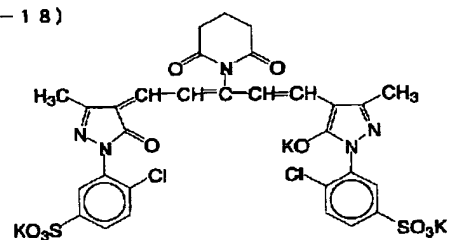


(II-15)



20

(II-18)



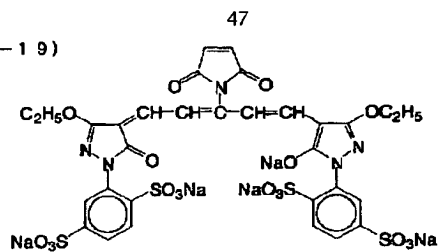
[0091]

[化24]

[0092]

30 [化25]

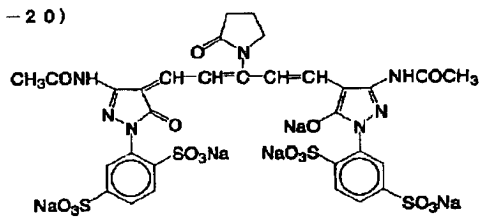
(II-19)



[0093]

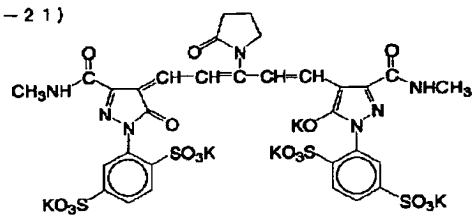
[化26]

(II-20)



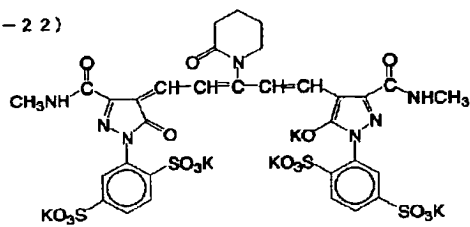
10

(II-21)



20

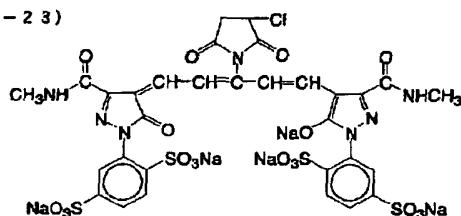
(II-22)



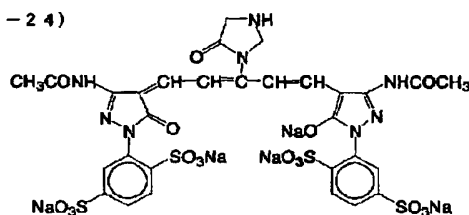
49

50

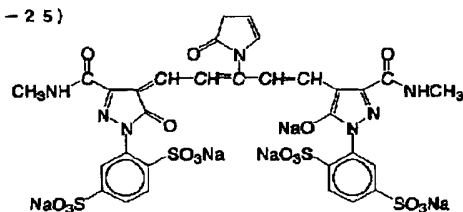
(II-23)



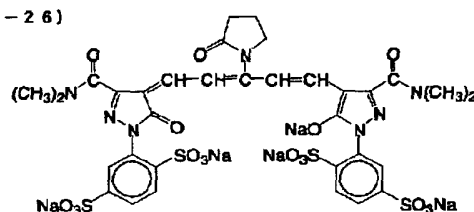
(II-24)



(II-25)



(II-26)



【0094】上記のオキソノール化合物は、エフ・エム・ハマー (F.M. Hammer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニン・ダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds-Cyanine dyes and Related Compounds)、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社、ニューヨーク・ロンドン、1964年」の244~247頁および463~482頁に記載の方法を参考にして合成することができる。すなわち、オキソエステル類、アセタール類、アミジン類、ビリジニウム4級塩のようなメチン源と、活性メチレン基を有する酸性核との反応によりオキソノール化合物を合成する。メチン源の添加量は、酸性核の20乃至200モル%であることが好ましく、30乃至100モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。

【0095】オキソノール化合物の合成反応には、塩基の存在が必要である。有機塩基と無機塩基のいずれも用いることができる。求核性の小さい有機塩基が好ましく、具体的には、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロウンデセンまたはカリウム-*t*-ブトキシドが特に好ましく用いられる。塩基の添加量は、酸性核の1乃

30 至20倍モルであることが好ましく、1乃至10倍モルであることがさらに好ましく、1乃至6倍モルであることが最も好ましい。合成反応は不活性溶媒中に行なう。不活性溶媒の例には、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、酢酸エチル、スルホラン、テトラヒドロフランおよびトルエンが含まれる。ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシドが好ましく、ジメチルホルムアミドが特に好ましい。反応温度は、-20乃至150℃であることが好ましく、0乃至120℃であることが更に好ましく、0乃至100℃であることが最も好ましい。

40 【0096】上記のオキソノール化合物をハロゲン化銀ブリント感光材料用の染料として用いると、感光材料の鮮鋭度や色分解能を向上させることができる。具体的には、上記の化合物を、フィルター染料、イラジエーション防止染料またはハレーション防止染料として用いることができる。また、上記の化合物は他の水溶性染料と併用しても良い。特に吸収極大波長の調節の目的での併用は好ましい。上記の化合物は、ハロゲン化銀ブリント感光材料のハロゲン化銀乳剤層または非感光性層(例、保護層、中間層、ハレーション防止層、バック層、紫外線

吸収層、混色防止層)に添加する。複数の層に添加してもよい。ハロゲン化銀乳剤層よりも非感光性層に添加する方が好ましい。化合物は層内に分子状に分散されていてもよいし、固体微粒子状で分散してもよいが、分子状で分散することが好ましい。分子状分散とは、化合物が層内に均一に分散されており、透過型電子顕微鏡(TEM)で10万倍の倍率で観察しても、化合物の微粒子が検出されない状態を意味する。

【0097】上記の化合物を、ハロゲン化銀プリント感光材料のハロゲン化銀乳剤層または非感光性層に分子状に分散するためには、化合物を適当な溶媒中に溶解して、得られた溶液を層の塗布液に添加することが好ましい。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルセロソルブ、ハロゲン化アルコール(特開昭48-9715号公報および米国特許3756830号明細書記載)、アセトン、N、N-ジメチルホルムアミド、ピリジンおよびこれらの混合溶媒が用いられる。水、メタノールまたは水とメタノールの混合溶媒が特に好ましい。

【0098】ハロゲン化銀プリント感光材料中の上記の化合物の使用量は、光学濃度が0.05乃至3.0の範囲となるように調整することが好ましい。具体的な添加量としては、感光材料1m²当り、0.5乃至1000mgであることが好ましく、1乃至500mgであることがさらに好ましく、5乃至200mgであることが最も好ましい。

【0099】(色素形成カプラー)前記映画用カラープリント感光材料は色素形成カプラーを含有するが、以下のカプラーが好ましい。

イエローカプラー:EP502, 424Aの式(I), (II)で表されるカプラー;EP513, 496Aの式(I), (2)で表されるカプラー(特に18頁のY-28);特開平5-307248号公報の請求項1の一般式(I)で表されるカプラー;US5,066,576のカラム1の45~55行の一般式(I)で表されるカプラー;特開平4-274425号公報の段落0008の一般式(I)で表されるカプラー;EP498, 381A1の40頁のクレーム1に記載のカプラー(特に18頁のD-35);EP447, 969A1の4頁の式(Y)で表されるカプラー(特にY-1(17頁), Y-54(41頁));US4,476,219のカラム7の36~58行の式(II)~(IV)で表されるカプラー(特にII-17, 19(カラム17), II-24(カラム19))。

【0100】マゼンタカプラー:特開平3-39737(L-57(11頁右下), L-68(12頁右下), L-77(13頁右下));EP456, 257のA-4-63(134頁), A-4-73, -75(139頁);EP486, 965のM-4, -6(26頁), M-7(27頁);特開平6-43611の段落002

4のM-45, 特開平5-204106の段落0036のM-1;特開平4-362631の段落0237のM-22。

シアンカプラー:特開平4-204843のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15(14~16頁);特開平4-43345のC-7, 10(35頁), 34, 35(37頁), (I-1), (I-17)(42~43頁);特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)又は(Ib)で表されるカプラー。ポリマーカプラー:特開平2-44345のP-1, P-5(11頁)。

サウンドトラック形成用赤外カプラー:特開平63-143546号及び該特許に引用されている特許に記載のカプラー。

【0101】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US4,366,237, GB2,125,570, EP96,873B, DE3,234,533に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーとしては、EP456, 257A1の5頁に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV)で表されるイエローカラーシアンカプラー(特に84頁のYC-86)、該EPに記載のイエローカラーマゼンタカプラーEXM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、US4,833,069に記載のマゼンタカラーシアンカプラーC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US4,837,136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム1の式[C-1]で表される無色のマスキングカプラー(特に36~45頁の例示化合物)が好ましい。

【0102】(その他の成分等)

—イリジウム化合物—

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤に、イリジウム化合物を添加することが好ましい。更に該イリジウム化合物がハロゲン化銀粒子に含有されることが好ましい。前記イリジウム化合物の例として、ヘキサクロロイリジウム(III)又は(IV)酸塩、ヘキサアミンイリジウム(III)又は(IV)酸塩、トリオキザラトイリジウム(III)又は(IV)酸塩等が挙げられる。更には、特開2000-56427号、同2000-35626号に記載のように、イミダゾールを配位子とするもの、米国特許第5,360,712号に記載のような配位子を持つ化合物も好ましく用いることができる。

【0103】臭化銀含有率の高い局在相の形成は、イリジウム化合物の存在下で行われることが好ましい。ここで局在相の形成をイリジウム化合物の存在下で行うとは、局在相を形成するための銀あるいはハロゲンの供給と同時に、供給の直前、あるいは供給の直後にイリジウム化合物を供給することをいう。例えば、水溶性臭化物溶液を添加することによって臭化銀含有率の高い局在相を

形成する場合、その溶液にあらかじめイリジウム化合物を含有させておくか、あるいは同時にイリジウム化合物を含有した別の溶液を添加することが好ましく行われる。ハロゲン化銀ホスト粒子よりも平均粒径が小さく、しかも臭化銀含有率が高いハロゲン化銀微粒子を混合した後、熟成することによって臭化銀含有率の高い局在相を形成する場合、臭化銀含有率が高いハロゲン化銀微粒子にあらかじめイリジウム化合物を含有させておくことも好ましく行われる。臭化銀含有率の高い局在相の形成以外の相形成時にイリジウム化合物を存在させてもよいが、臭化銀含有率の高い局在相は、添加する全イリジウムの少なくとも50%と共に形成することが好ましい。更に添加する全イリジウムの少なくとも80%と共に形成することが最も好ましい。上記のイリジウム化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-9} ~ 10^{-6} モルの範囲が好ましく、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-5} モルの範囲がより好ましい。

【0104】—化学増感—

本発明においては、前記ハロゲン化銀粒子の表面を金硫黄増感することが好ましい。更に、セレン増感、テルル増感、還元増感を併用することも好ましく行われる。本発明で臭化銀含有率の高い局在相を有する場合は、その形成後、上記化学増感を行うことが好ましい。本発明において、硫黄による化学増感、活性ゼラチンや銀と反応しうる硫黄を含む化合物（例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、メルカプト化合物類、ローダニン類）を用いて行われる。これらの具体例は、米国特許第1,574,944号、同第2,278,947号、同第2,410,689号、同第2,728,668号、同第3,656,955号等の明細書に記載されている。この

添加剤の種類	RD17643
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁
4. 増白剤	24頁
5. 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25~26頁
6. バインダー	26頁
7. 可塑剤、潤滑剤	27頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26~27頁
9. スタチック防止剤	27頁
10. マット剤	

【0108】現象主薬酸化物と反応して写真的に有用な化合物残基を放出する化合物（カブラーを含む）としては、以下のものが挙げられる。現象抑制剤放出化合物：EP378,236A1の11頁に記載の式(I)，

*6,307105に記載の方法を用いることができる。

【0105】—1-アリール-5-メルカプトテトラゾール化合物—

支持体上に設けられた感光性ハロゲン化銀乳剤層や非感光性親水性コロイド層（中間層や保護層等）からなる写真構成層中のいずれかの層、好ましくは感光性ハロゲン化銀乳剤層に、1-アリール-5-メルカプトテトラゾール化合物をハロゲン化銀1モル当たり 1.0×10^{-3} ~ 5.0×10^{-2} モル添加することが好ましく、更には 1.0×10^{-4} ~ 1.0×10^{-2} モル添加することが好ましい。この範囲で添加することによって、連続処理後の処理済みカラー写真表面への汚れをいっそう少なくすることができる。

【0106】このような1-アリール-5-メルカプトテトラゾール化合物としては、1位のアリール基が無置換又は置換フェニル基であるものが好ましく、この置換基の好ましい具体例としては、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、 $-\text{NHCOCH}_3$ 、 H_{11} (n) 等）、ウレイド基（例えば、メチルウレイド等）、アルコキシ基（例えばメトキシ等）、カルボン酸基、アミノ基、スルファモイル基等であって、これらの基はフェニル基に複数個（2~3個等）結合していてもよい。また、これらの置換基の位置はメタ又はパラ位が好ましい。これらの具体例としては、1-(m-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールや1-(m-アセチルアミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾールが挙げられる。

【0107】—写真用添加剤—

本発明に使用できる写真用添加剤は、以下のリサーチデイスクリプチャー誌(RD)に記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

	RD18716	RD307105
648頁右欄		866頁
648頁右欄		
648頁右欄		866~868頁
~649頁右欄		
647頁右欄		868頁
649頁右欄		873頁
~650頁左欄		
651頁左欄		873~874頁
650頁右欄		876頁
650頁右欄		875~876頁
650頁右欄		876~877頁
		878~879頁

(II), (III), (IV)で表される化合物（特にT-101(30頁), T-104(31頁), T-113(36頁), T-131(45頁), T-144(51頁), T-158(58頁)), EP436,938A

2の7頁に記載の式(1)で表される化合物(特にD-49(51頁))、特開平5-307248号の式(1)で表される化合物(特に段落0027の(23))、EP440,195A2の5~6頁に記載の式(I)、(II)、(III)で表される化合物(特に29頁のI-(1))；漂白促進剤放出化合物：EP310,125A2の5頁の式(I)、(I')で表される化合物(特に61頁の(60)、(61))及び特開平6-59411号の請求項1の式(1)で表される化合物(特に段落0022の(7))；リガンド放出化合物：US4,555,478のクレーム1に記載のLIG-Xで表される化合物(特にカラム12の21~41行目の化合物)；ロイコ色素放出化合物；US4,749,641のカラム3~8の化合物1~6；蛍光色素放出化合物：US4,774,181のクレーム1のCOUP-DYEで表される化合物(特にカラム7~10の化合物1~11)；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：US4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3)で表される化合物(特にカラム25の(I-22))及びEP450,637A2の75頁36~38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US4,857,447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物(特にカラム25~36のY-1~Y-19)。

【0109】カブラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。油性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272号のP-3,5,16,19,25,30,42,49,54,55,66,81,85,86,93(140~144頁)；油性有機化合物の含浸用ラテックス：US4,199,363に記載のラテックス；現像主薬酸化体スカベンジャー：US4,978,606のカラム2の54~62行の式(1)で表される化合物(特にI-, (1), (2), (6), (12)(カラム4~5))、US4,923,787のカラム2の5~10行の式(特に化合物1(カラム3))；ステイン防止剤：EP298321Aの4頁30~33行の式(I)~(III)、特にI-47,72,1II-1,27(24~48頁)；褪色防止剤：EP298321AのA-6,7,20,21,23,24,25,26,30,37,40,42,48,63,90,92,94,164(69~118頁)、US5,122,444のカラム25~38のII-1~II-23,特にIII-10,EP471347Aの8~12頁のI-1~III-4,特にII-2,US5,139,931のカラム32~40のA-1~48,特にA-39,42；発色増強剤又は混色防止剤の使用量を低減させる素材：EP411324Aの5~24頁のI-1~II-15,特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：EP477932Aの24~29頁のSCV-1~28,特にSCV-8；

【0110】硬膜剤：特開平1-214845号の17頁のH-1,4,6,8,14,US4,618,573のカラム13~23の式(VII)~(XII)で表される化合物(H-1~54)、特開平2-214852号の8頁右下の式(6)で表される化合物(H-1~76)、特にH-14,US3,325,287のクレーム1に記載の化合物；現像抑制剤ブレイカー：特開昭62-168139号のP-24,37,39(6~7頁)；US5,019,492のクレーム1に記載の化合物、特にカラム7の28~29；防腐剤、防黴剤：US4,923,790のカラム3~15のI-1~III-43,特にII-1,9,10,18,III-25；安定剤、かぶり防止剤：US4,923,793のカラム6~16のI-1~(14),特にI-1,60,(2),(13),US4,952,483のカラム25~32の化合物1~65,特に36；化学増感剤：トリフェニルホスフィンセレンド、特開平5-40324号の化合物50；染料：特開平3-156450号の15~18頁のa-1~b-20,特にa-1,12,18,27,35,36,b-5,27~29頁のV-1~23,特にV-1,EP445627Aの33~55頁のF-I-1~F-II-43,特にF-I-11,F-II-8,EP457153Aの17~28頁のIII-1~36,特にIII-1,3,W088/04794の8~26のDye-1~124の微結晶分散体,EP319999Aの6~11頁の化合物1~22,特に化合物1,EP519306Aの式(1)ないし(3)で表される化合物D-1~87(3~28頁),US4,268,622の式(1)で表される化合物1~22(カラム3~10),US4,923,788の式(1)で表される化合物(1)~(31)(カラム2~9)；UV吸収剤：特開昭46-3335号の式(1)で表される化合物(18b)~(18r),101~427(6~9頁),EP520938Aの式(1)で表される化合物(3)~(66)(10~44頁)及び式(III)で表される化合物HBT-1~HBT-10(14頁),EP521823Aの式(1)で表される化合物(1)~(31)(カラム2~9)。

【0111】本発明には、非脱色性着色物が好ましく併用される。該非脱色性着色物は、現像処理時に浴出あるいは消色することがなく、処理前後でその膜中における光吸収特性が実用上変化しないものである。その種類については特に制限はなく、公知の物質を含む種々の染料、顔料を使用することができる。

【0112】公知の染料については、例えば、オキソノール染料、アゾメチン染料、アゾ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、アリーリデン染料、スチリル染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、ペリ

ノン染料、メロシアニン染料、シアニン染料、インドアニリン染料、フタロシアニン染料、インジゴ染料、チオインジゴ染料等を挙げることができる。

【0113】公知の顔料については、例えば、アゾ顔料（不溶性モノアゾ顔料、不溶性ジスアゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、金属錯塩アゾ顔料）、フタロシアニン顔料、染付けレーキ顔料（酸性染料レーキ、塩基性染料レーキ）、縮合多環顔料（キナクリドン顔料、チオインジゴ顔料、ベリレン顔料、アントラキノン系顔料、ベリノン顔料、ジオキサジン顔料、イソインドリノン顔料、ジケトピロロピロール顔料）、その他（ニトロソ顔料、アリザリンレーキ顔料、アルカリブルー）等の有機顔料を挙げることができる。

【0114】具体的な化合物については「新版染料便覧」（有機合成化学協会編；丸善、1970）、「カラーインデックス」（The Society of Dyers and Colourists）、「色材工学ハンドブック」（色材協会編；朝倉書店、1989）、「改訂新版顔料便覧」等に記載されている。好ましい染料及び顔料の具体例として、特開平11-95371号の明細書段落番号0191～段落番号0250に記載のD-1～D-35及びP-1～P-30を好ましく挙げることができ、またこれらの感光材料中への添加方法も該特許の段落番号0206～0215に詳細に記載され、これらの記載部分は本願の明細書の一部として取り込まれる。

【0115】尚、本発明においては、上記のうち、顔料よりも染料のほうが好ましく、その使用量は1～100 mg/m²が一般的であるが、5～100 mg/m²が好ましく、より好ましくは10～50 mg/m²である。

【0116】〔非感光性親水性コロイド層〕非感光性親水性コロイド層は前記一般式（I）で示される染料の固体分散物以外に、一般式（II）で示される染料の固体微粒子分散物を含有し、さらに必要に応じて、その他の成分を含有していてもよい。

一般式（II） D-(X)y

〔一般式（II）中、Dは発色団を有する化合物残基を表す。Xは解離性水素または、解離性水素を有する基を表す。yは1～7の整数を表す。〕

【0117】（一般式〔II〕で表される染料）前記一般式〔II〕で表される染料は、分子構造中に解離性水素等を有する点に特徴がある。前記Dにおける発色団を有する化合物残基は、多くの周知の色素の中から選ぶことができる。これらの化合物としては、オキソノール色素、メロシアニン色素、シアニン色素、アリーリデン色素、アゾメチン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アントラキノン色素、インドアニリン色素等が挙げられる。

【0118】前記Xは、Dに直接若しくは2価の連結基を介して結合可能な解離性水素又は解離性水素を有する基を表す。前記XとDとの間の2価の連結基としては、

アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環残基、-CO-、-SO_n-（n=0, 1, 2）、-NR-（Rは、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す）、-O-及びこれらの連結基を組み合わせた2価の基が挙げられ、更にそれらはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホンアミド基等の置換基を有していてもよい。好ましい例として、-(CH₂)_n-（n=1, 2, 3）、-CH₂CH(CH₃)CH₂-、1, 2-フェニレン、5-カルボキシ-1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン、6-メトキシ-1, 3-フェニレン、-CONHC₆H₅-等が挙げられる。

【0119】前記Xで表される解離性水素又は解離性水素を有する基は、前記一般式〔II〕で表される染料が本発明の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料中に添加された状態では、非解離であって、該一般式

〔II〕で表される染料を実質的に水不溶性にする特性を有し、該感光材料が現像処理される工程では、解離して該一般式〔II〕で表される染料を実質的に水可溶性にする特性を有する。前記Xで表される解離性水素を有する基の例としては、カルボン酸基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、フェノール性水酸基等を有する基が挙げられる。また、前記Xで表される解離性水素としては、オキソノール色素のエノール基の水素等が挙げられる。

【0120】前記yの好ましい範囲は1～5であり、特に好ましい範囲は1～3である。前記一般式〔II〕で表される化合物のうち好ましいものは、前記Xで表される解離性水素を有する基がカルボン酸基を有する基であり、特にカルボキシル基で置換されたアリール基を有する化合物が好ましい。また、前記一般式〔II〕で表される染料のうち、より好ましいものは下記的一般式〔II-1〕又は一般式〔II-2〕で表される化合物である。

一般式〔II-1〕

A¹=L¹-(L²=L³)_m-Q

上記一般式〔II-1〕中、A¹は、酸性核を表す。

Qは、アリール基又は複素環基を表す。L¹、L²及びL³は、各々独立に、メチン基を表す。mは、0、1又は2を表す。但し、一般式〔II-1〕で表される化合物は、分子内に、解離性水素を有する基としてのカルボン酸基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、アシルスルファモイル基及びフェノール性水酸基、並びに解離性水素としてのオキソノール色素のエノール基からなる群の中より選ばれる基（好ましくはカルボン酸基）を1～7個有する。

【0121】一般式〔II-2〕

A¹=L¹-(L²=L³)_m-A²

上記一般式〔ⅠⅠⅠ-2〕中、 A^1 及び A^2 は、各々独立に、酸性核を表す。 L^1 、 L^2 及び L^3 は、各々独立に、メチン基を表す。 n は、1又は2を表す。但し、一般式〔ⅠⅠⅠ-2〕で表される化合物は、分子内に、解離性水素を有する基としてのカルボン酸基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニルカルボニル基、アシルスルファモイル基及びフェノール性水酸基、並びに解離性水素としてのオキソノール色素のエノール基からなる群の中より選ばれる基（好ましくはカルボン酸基）を1〜7個有する。

【0122】以下、上記一般式〔ⅠⅠⅠ-1〕及び〔ⅠⅠⅠ-2〕について詳細に説明する。前記 A^1 及び A^2 で表される酸性核は、環状のケトメチレン化合物又は電子吸引性基によって挟まれたメチレン基を有する化合物から誘導されるものが好ましい。前記環状のケトメチレン化合物の例としては、2-ピラゾリン-5-オン、ロダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、2, 4-オキサゾリジンジオン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、インダンジオン、ジオキサピラゾロピリジン、ヒドロキシピリドン、ピラゾリジンジオン、2, 5-ジヒドロフランを挙げることができる。これらは置換基を有していてもよい。

【0123】前記電子吸引性基によって挟まれたメチレン基を有する化合物は、 $Z^1CH_2Z^2$ と表すことができる。ここに Z^1 及び Z^2 は、各々独立に、 $-CN$ 、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、 $-COOR^{12}$ 、 $-CONHR^{12}$ 、 $-SO_2NHR^{12}$ 又は $-C(=C(CN)_2)R^{11}$ を表す。 R^{11} は、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、 R^{12} は水素原子又は R^{11} で表される基を表し、そしてこれらはそれぞれ置換基を有していてもよい。

【0124】前記一般式〔ⅠⅠⅠ-1〕中、 Q で表されるアリール基の例としては、フェニル基、及びナフチル基が挙げられる。これらは、それぞれ置換基を有していてもよい。 Q で表される複素環基の例としては、ピロール、インドール、フラン、チオフエン、イミダゾール、ピラゾール、インドリジン、キノリン、カルバゾール、フェノチアジン、フェノキサジン、インドリン、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、チアジアジン、ピラン、チオピラン、オキサジアゾール、ベンゾキノリン、チアジアゾール、ピロロチアゾール、ピロロピリダジン、テトラゾール、オキサゾール、クマリン、及びクマロンが挙げられる。これらは、それぞれ置換基を有していてもよい。

【0125】前記一般式〔ⅠⅠⅠ-1〕及び〔ⅠⅠⅠ-2〕中、 L^1 、 L^2 及び L^3 で表されるメチン基は、置換基を有していてもよく、その置換基同士が連結して5又は6員環（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン等）を形成していてもよい。

【0126】上述した各基が有していてもよい置換基は、前記一般式〔ⅠⅠⅠ〕、〔ⅠⅠⅠ-1〕、〔ⅠⅠⅠ

-2〕の化合物をpH5〜7の水に実質的に溶解させるような置換基でなければ特に制限はない。例えば、以下の置換基が挙げられる。

【0127】カルボン酸基、炭素数1〜10のスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、 n -オクタンスルホンアミド）、炭素数0〜10の無置換又はアルキル若しくはアリール置換スルファモイル基（例えば、無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ナフチルスルファモイル、ブチルスルファモイル）、炭素数2〜10のスルホニルカルバモイル基（例えば、メタンスルホニルカルバモイル、プロパンスルホニルカルバモイル、ベンゼンスルホニルカルバモイル）、炭素数1〜10のアシルスルファモイル基（例えば、アセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ビバロイルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル）、

【0128】炭素数1〜8の鎖状又は環状のアルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、ベンジル、フェネチル、4-カルボキシベンジル、2-ジエチルアミノエチル）、炭素数2〜8のアルケニル基（例えば、ビニル、アリル）、炭素数1〜8のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ）、ハロゲン原子（例えば、F、Cl、Br）、炭素数0〜10のアミノ基（例えば、無置換のアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ）、炭素数2〜10のエステル基（例えば、メトキシカルボニル）、炭素数1〜10のアミド基（例えば、アセチルアミノ、ベンズアミド）、炭素数1〜10のカルバモイル基（例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル）、炭素数6〜10のアリール基（例えば、フェニル、ナフチル、ヒドロキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、3, 5-ジカルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ブタンスルホンアミドフェニル）、炭素数6〜10のアリーロキシ基（例えば、フェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-メチルフェノキシ、ナフトキシ）、

【0129】炭素数1〜8のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ）、炭素数6〜10のアリールチオ基（例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ）、炭素数1〜10のアシル基（例えば、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル）、炭素数1〜10のスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル）、炭素数1〜10のウレイド基（例えば、ウレイド、メチルウレイド）、炭素数2〜10のウレタン基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ）、シアノ基、水酸基、ニトロ基、複素環基

10

20

30

40

50

61

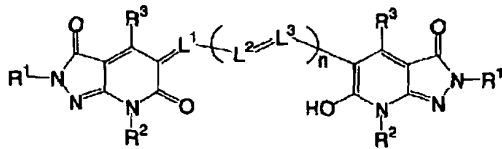
(例えば、5-カルボキシベンゾオキサゾール環、ピリジン環、スルホラン環、ピロール環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン環、フラン環)。

【0130】また、前記一般式【III-2】で表される化合物のうち、より好ましいものは、下記一般式【III-3】で表される化合物である。この一般式【III-3】で表される化合物は、解離性水素としてエノール基の水素を有している。

【0131】

【化27】

一般式【III-3】



【0132】上記一般式【III-3】中、R¹は、水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表す。R²は、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、-COR⁴又は-SO₂R⁴を表す。R³は、水素原子、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、-CO₂R⁴、-OR⁴、-NR⁵R⁶、-CONR⁵R⁶、-NR⁵COR⁴、-NR⁵SO₂R⁴、又はNR⁵CONR⁵R⁶（ここで、R⁴は、アルキル基又はアリール基を表す。R⁵及びR⁶は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。）を表す。L¹、L²及びL³は、各々独立に、メチン基を表す。nは、1又は2を表す。

【0133】上記一般式【III-3】において、R¹のアルキル基としては、炭素数1~4のアルキル、2-シアノエチル、2-ヒドロキシエチル、カルボキシベン

62

ジルが挙げられ、アリール基としては、フェニル、2-メチルフェニル、2-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3,6-ジカルボキシフェニル、2-ヒドロキシフェニル、3-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニル、2-クロロ-4-カルボキシフェニル、4-メチルスルファモイルフェニルが挙げられ、複素環基としては、5-カルボキシベンゾオキサゾール-2-イルが挙げられる。

【0134】前記R²のアルキル基としては、炭素数1~4のアルキル、カルボキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチルが挙げられ、アリール基としては、2-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3,6-ジカルボキシフェニルが挙げられ、複素環基としてはピリジルが挙げられ、-COR⁴としてはアセチルが挙げられ、-SO₂R⁴としてはメタンスルホンルが挙げられる。

【0135】前記R³、R⁴、R⁵及びR⁶のアルキル基としては、炭素数1~4のアルキル基が挙げられる。また、前記R³、R⁴、R⁵及びR⁶のアリールとしては、フェニル、メチルフェニルが挙げられる。本発明においては、R¹がカルボキシル基置換のフェニル基（例えば、2-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3,6-ジカルボキシフェニル）であることが好ましい。

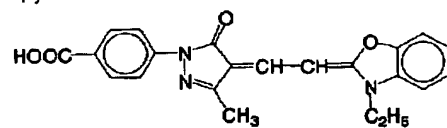
【0136】以下に、前記一般式【III-1】、【III-2】~【III-3】で表される化合物の具体例（【III-1-1】~【III-1-4】、【III-1-1-1】~【III-2-1】~【III-2-4】、【III-3-1】~【III-3-51】）を示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0137】

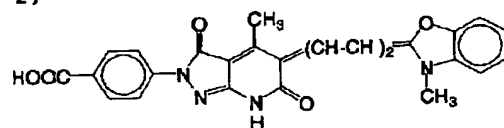
【化28】

63

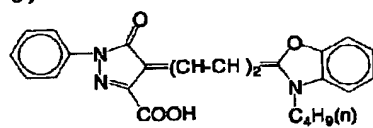
(III-1)



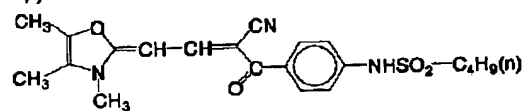
(III-2)



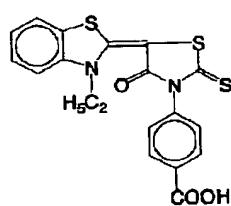
(III-3)



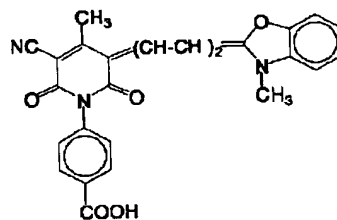
(III-4)



(III-5)



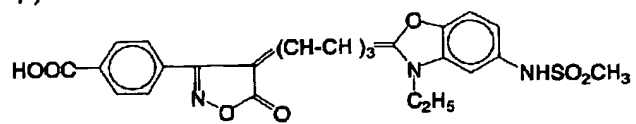
(III-6)



[0138]

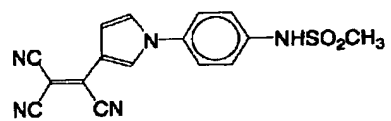
30 [129]

65
(III-7)

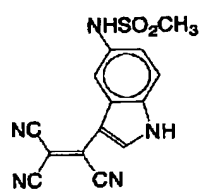


66

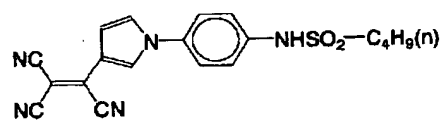
(III-8)



(III-9)



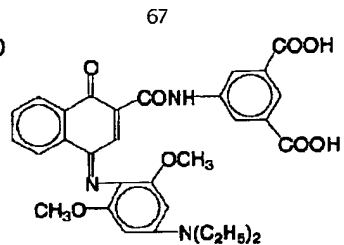
(III-10)



[0139]

[化30]

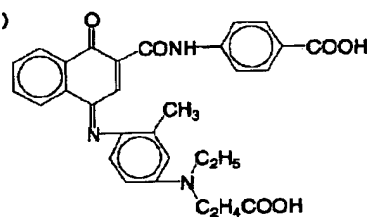
(III-11)



[0140]

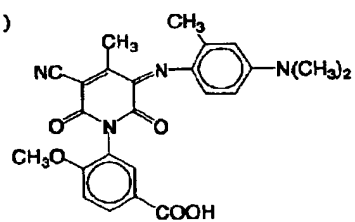
[化31]

(III-12)



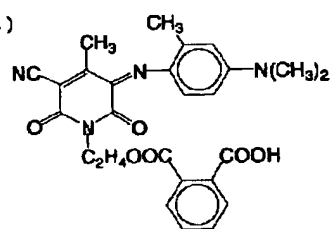
10

(III-13)



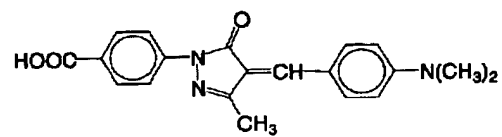
20

(III-14)

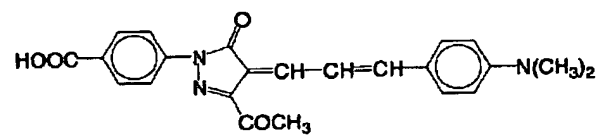


69

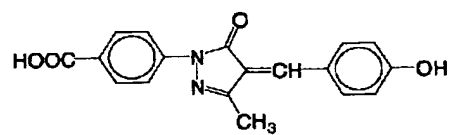
(III-1-1)



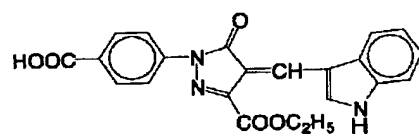
(III-1-2)



(III-1-3)



(III-1-4)



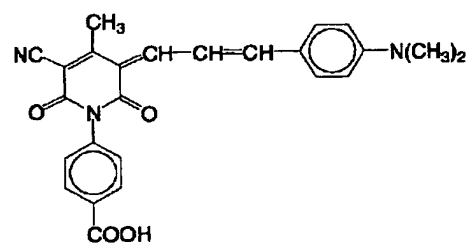
【0141】

【化32】

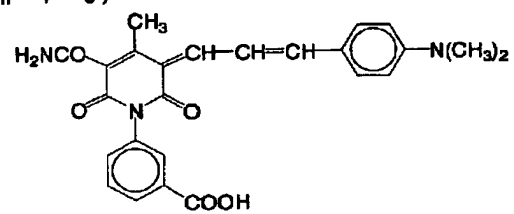
71

72

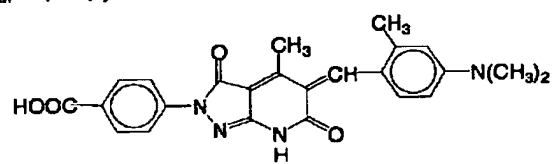
(III-1-5)



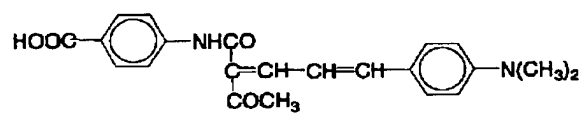
(III-1-6)



(III-1-7)



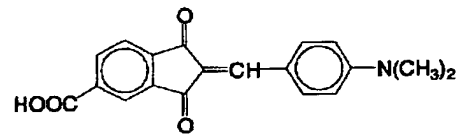
(III-1-8)



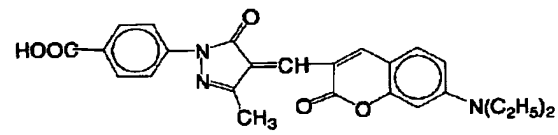
【0142】

【化33】

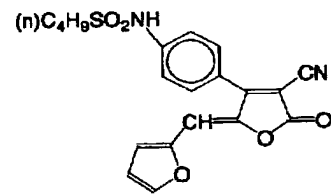
(III-1-9)



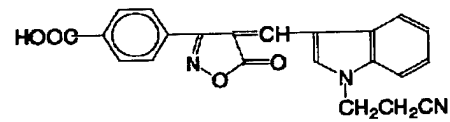
(III-1-10)



(III-1-11)



(III-1-12)

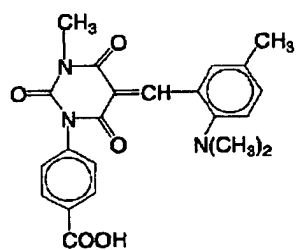


【0143】

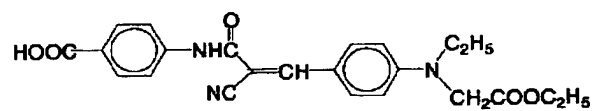
【化34】

75

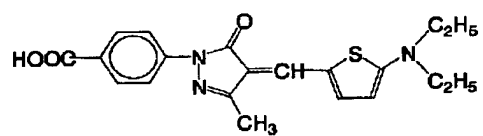
(III-1-13)



(III-1-14)



(III-1-15)

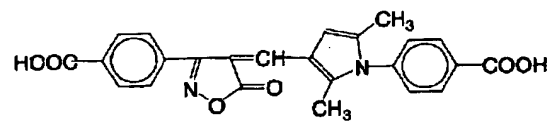


【0144】

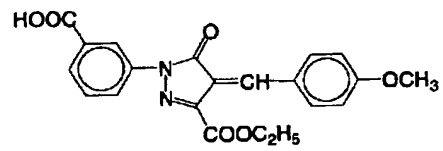
【化35】

77

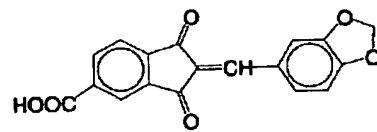
(III-1-16)



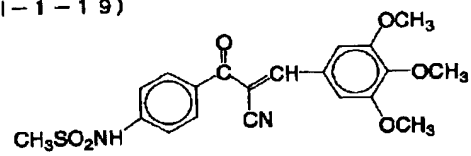
(III-1-17)



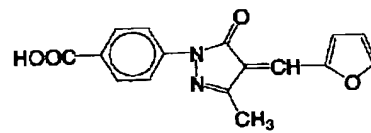
(III-1-18)



(III-1-19)



(III-1-20)



【0145】

【化36】

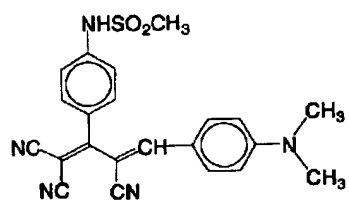
(41)

79

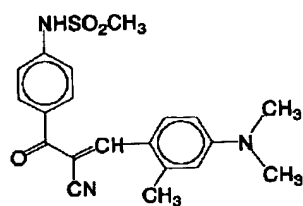
[0146]

[化37]

(III-1-21)

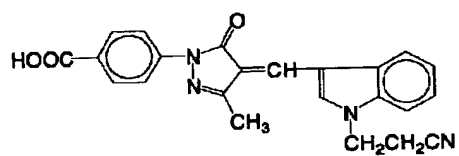


(III-1-22)



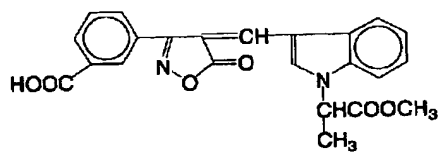
10

(III-1-23)



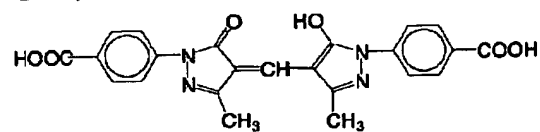
20

(III-1-24)



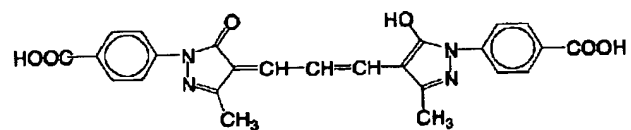
30

81
(III-2-1)

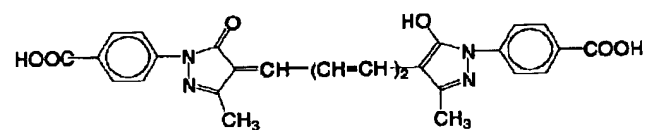


82

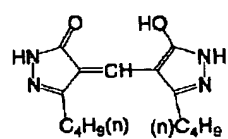
(III-2-2)



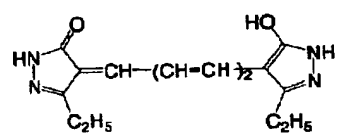
(III-2-3)



(III-2-4)

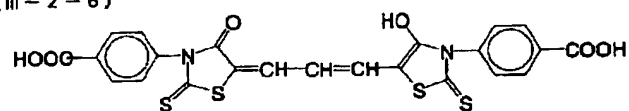


(III-2-5)

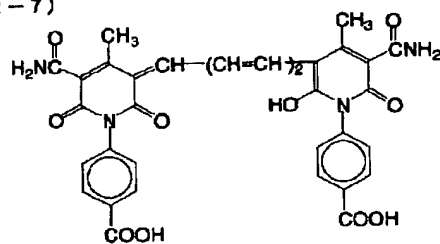


83

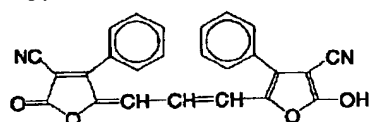
(III-2-6)



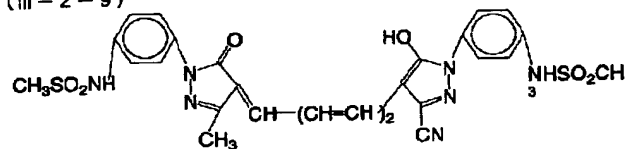
(III-2-7)



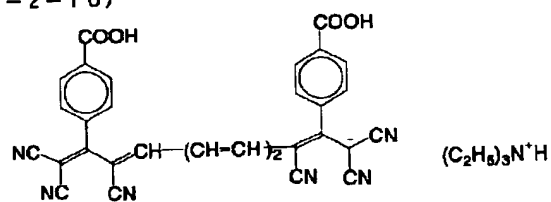
(III-2-8)



(III-2-9)



(III-2-10)

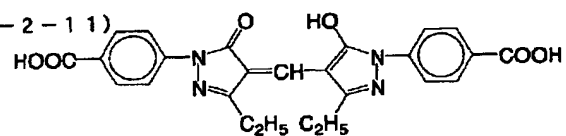


[0148]

30 [化39]

85

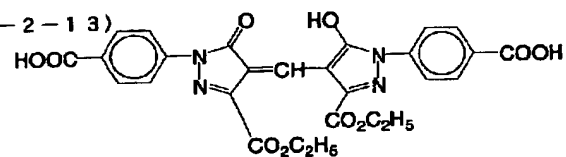
(III-2-11)



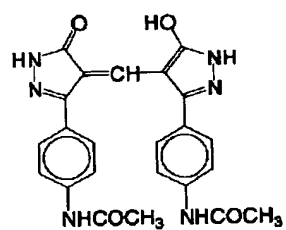
(III-2-12)



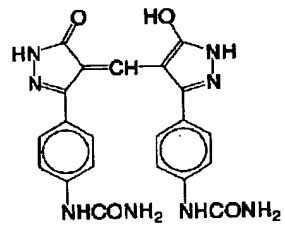
(III-2-13)



(III-2-14)



(III-2-15)

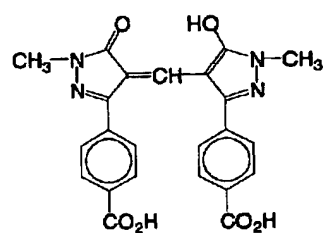


【0149】

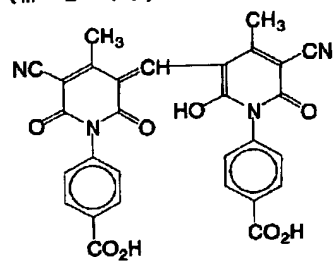
【化40】

87

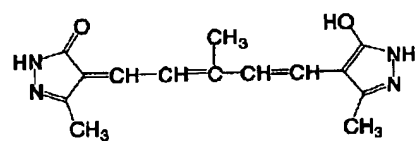
(III-2-16)



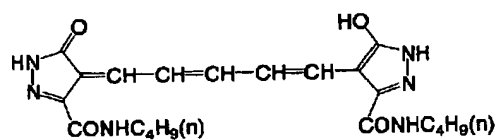
(III-2-17)



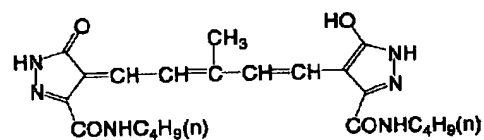
(III-2-18)



(III-2-19)



(III-2-20)

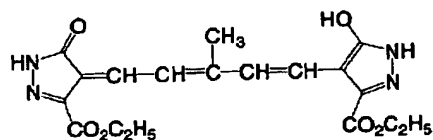


【0150】

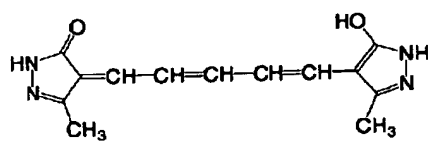
【化41】

89

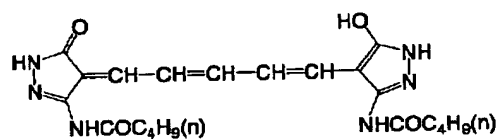
(III-2-21)



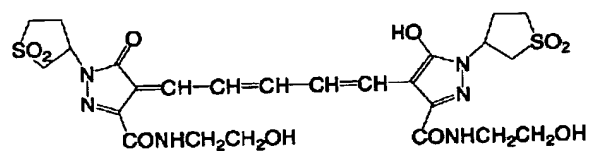
(III-2-22)



(III-2-23)

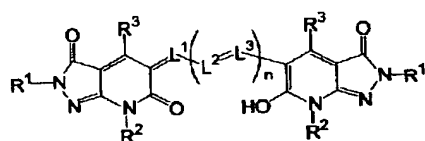


(III-2-24)



【0151】

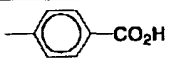
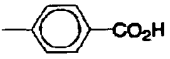
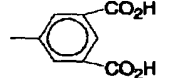
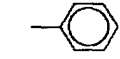
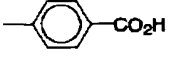
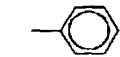
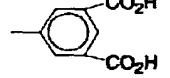
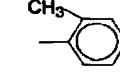
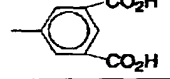
* * 【表1】



	R ¹	R ²	R ³	=L ¹ -(L ² =L ³) _n -
III-3-1		-H	-CH ₃	=CH-CH=CH-
III-3-2		-H	-CH ₃	=CH-CH=CH-
III-3-3	-CH ₃	-H	-CH ₃	=CH-CH=CH-
III-3-4		-CH ₃	-CH ₃	=CH-CH=CH-
III-3-5			-CH ₃	=CH-CH=CH-
III-3-6		-CH ₃	-CO ₂ C ₂ H ₅	=CH-CH=CH-

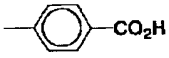
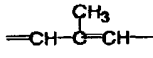
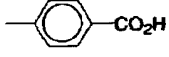
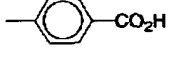
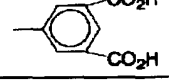

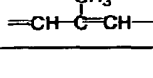
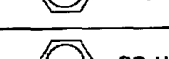
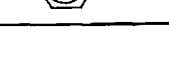
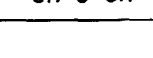
【0152】

【表2】

	91 R ¹	R ²	R ³	92 =L ¹ -(L ² =L ³) _n -
Ⅲ-3-7		-CH ₃	-CO ₂ H	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-8	-CH ₃		-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-9	-CH ₃		-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-10	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-11			-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-12			-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-13			-CH ₃	=CH-CH=CH-

【0153】

20 【表3】

	R ¹	R ²	R ³	=L ¹ -(L ² =L ³) _n -
Ⅲ-3-14		-H	-CH ₃	
Ⅲ-3-15		-H	-CO ₂ C ₂ H ₅	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-16		-H	-CO ₂ H	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-17		-H	-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-18		-H	-CH ₃	
Ⅲ-3-19		-CH ₂ CH ₂ OH	-H	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-20		-CH ₂ CO ₂ H	-CH ₃	

【0154】

40 【表4】

93

94

	R^1	R^2	R^3	$=L^1-(L^2=L^3)_n-$
Ⅲ-3-21		-H	-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-22		-H	-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-23	-CH ₂ CH ₂ OH	-H	-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-24	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-25	-H		-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-26	-H	-H	-CO ₂ H	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-27		-H	-C ₂ H ₅	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-28		-SO ₂ CH ₃	-CO ₂ CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ =\text{CH}-\text{C}-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Ⅲ-3-29		-COCH ₃	-CH ₃	=CH-CH=CH-

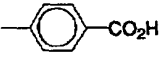
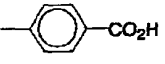
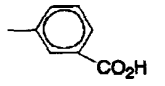
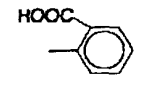
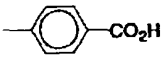
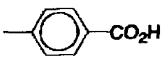
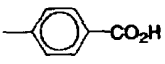
【0155】

* * 【表5】

	R^1	R^2	R^3	$=L^1-(L^2=L^3)_n-$
Ⅲ-3-30	-H		-CH ₃	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-31			-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ =\text{CH}-\text{C}-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Ⅲ-3-32		-CH ₃	-CN	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-33		-H	-H	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-34		-H	-OC ₂ H ₅	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-35		-H	(n)C ₄ H ₉ -	=CH-CH=CH-
Ⅲ-3-36		-CH ₃	-NHCH ₃	=CH-CH=CH-

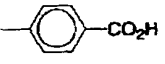
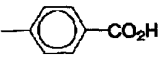
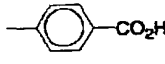
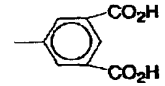
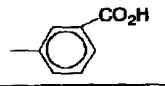
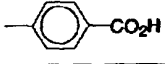
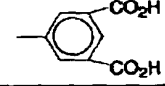
【0156】

【表6】

	R^1	R^2	R^3	$=L^1-(L^2=L^3)_n-$
Ⅲ-3-37		$-\text{COCH}_3$	$-\text{NHCOCH}_3$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
Ⅲ-3-38		$-\text{CO}_2\text{CH}_3$	$-\text{NHSO}_2\text{CH}_3$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
Ⅲ-3-39		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
Ⅲ-3-40	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
Ⅲ-3-41		$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
Ⅲ-3-42		$-\text{H}$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
Ⅲ-3-43		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-$
Ⅲ-3-44		$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-$

【0157】

* * 【表7】

	R^1	R^2	R^3	$=L^1-(L^2=L^3)_n-$
Ⅲ-3-45		$-\text{H}$	$-\text{CO}_2\text{H}$	$=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-$
Ⅲ-3-46		$-\text{H}$	$-\text{CO}_2\text{H}$	$=\text{CH}-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-$
Ⅲ-3-47	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$		$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
Ⅲ-3-48	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$		$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
Ⅲ-3-49		$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
Ⅲ-3-50		$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
Ⅲ-3-51	$-\text{CH}_3$		$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$

【0158】本発明に用いられる染料としては、国際特許WO88/04794号、欧州公開特許第274,723A1号、同第276,566号、同第299,435号、特開昭52-92716号、同55-155350号、同55-155351号、同61-205934号、同48-68623号、米国特許第2,527,583号、同第3,486,897号、同第3,746,

539号、同第3,933,798号、同第4,130,429号、同第4,040,841号、特開平3-282244号、同3-7931号、同3-167546号等の明細書あるいは公報に記載されている方法又はその方法に準じて合成することができる。

【0159】本発明で用いられる前記染料の固体微粒子分散物は、公知の方法で調製することができる。製造法

の詳細は、機能性顔料応用技術（シーエムシー刊、1991年）等に記載されている。メディア分散は、一般的な方法の一つである。この方法では染料粉末又はそのウェットケーキと呼ばれる水や有機溶媒で湿った状態の染料を、水性スラリーにし、公知の粉碎機（例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、縦型サンドミル、ローラーミル、ピンミル、コボールミル、キャディミル、横型サンドミル、アトライター等）を用いて、分散メディア（スチールボール、セラミックボール、ガラスビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアシリケートビーズ、ジルコニアビーズ、オタワサンド等）の存在下で機械力によって粉碎する。これらのうち、ビーズの平均直径は、好ましくは2mm～0.3mm、より好ましくは1mm～0.3mm、特に好ましくは0.5mm～0.3mmのものが用いられる。これらの他にジェットミル、ローラーミル、ホモジナイザー、コロイドミルやデゾルバーによって粉碎する方法や、超音波分散機による粉碎方法も用いることができる。

【0160】また、米国特許第2,870,012号に開示されているように、均一溶液に溶解した後、貧溶媒を加えて固体微粒子を析出させたり、例えば特開平3-182743号に開示されているように、アルカリ溶液に溶解した後、pHを下げることで、固体微粒子を析出させる方法も用いることができる。

【0161】前記染料の固体微粒子分散物は、特開平5-216166号公報に開示されているような方法で、分散前、分散中又は分散後に加熱処理されるものが好ましい。前記染料は、感光材料中に組み込む前に40℃以上の熱処理を行うのが好ましい。前記熱処理としては、染料粉体を溶媒中で加熱する等、固体状に微分散する工程の前に行う方法と、染料を分散剤の存在下で水あるいは他の溶媒中に分散する際冷却せず、あるいは温度をかけて分散を行う方法、及び分散後の液や塗布液を加熱処理する方法等が挙げられるが、分散後に行うことが特に好ましい。前記一般式【111】で表される染料を含有する固体微粒子分散物が、特定の層に複数種用いられているときは、少なくとも1種が熱処理されていればよい。

【0162】分散時及び分散後熱処理中のpHは、固体微粒子分散物が安定に存在する条件であればよく、好ましくはpH2.0～8.0、より好ましくはpH2.0～6.5、特に好ましくはpH2.5以上4.5未満である。熱処理中のpHがこの範囲であると塗布物の膜強度改良の点で好ましい。固体微粒子分散物のpH調整は、例えば、硫酸、塩酸、酢酸、クエン酸、リン酸、しゅう酸、炭酸、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムやそれらからなる緩衝液を用いることができる。

【0163】前記熱処理の温度としては、熱処理をする工程、粉体ないし粒子の大きさ、形状、熱処理条件、溶

媒等によって異なるため、一概には云えず40℃以上で染料が分解しない範囲であれば何度でもよいが、粉体で熱処理する場合には40～200℃が適当であり、好ましくは90～150℃が適当であり、溶媒中で熱処理する場合には40～150℃、好ましくは90～150℃、分散中に熱処理する場合には40～90℃が適当であり、好ましくは50～90℃、分散後の分散液を熱処理する場合には40～100℃が適当であり、好ましくは50～95℃である。熱処理の温度が40℃より低いと効果が乏しい。

【0164】熱処理が溶媒中で行われる場合、その溶媒の種類としては、染料を実質的に溶解しないものであれば制限はなく、例えば、水、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソアミルアルコール、オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチルセロソルブ）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン）、エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル）、アルキルカルボン酸類（例えば、酢酸、プロピオン酸）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル）、エーテル類（例えば、ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド）等が挙げられる。また、これらの溶媒単独では染料が溶解してしまう場合でも、水や他の溶媒と混合したり、pHを調節することで染料が実質溶解しなければ使用することができる。

【0165】熱処理する時間についても一概には云えず、温度が低ければ長時間を要し、高ければ短時間で済む。製造工程上影響のない範囲内で熱処理が実現できるように任意に設定することができるが、通常、1時間ないし4日であることが好ましい。

【0166】カラープリント感光材料に染料の微粒子を含有してなる層を設けるには、このようにして得た微粒子を適当なバインダー中に分散させることによって、ほぼ均一な粒子の固体分散物として調製した後、これを所望の支持体上に塗設することによって設けることができる。上記バインダーは感光性乳剤層や、非感光性層に用いることができる親水性のコロイドであれば特に制限はないが、通常ゼラチン又はポリビニルアルコールやポリアクリルアミド等の合成ポリマーが用いられる。

【0167】固体分散物中の微粒子は、平均粒子径0.005～10μm、好ましくは0.01～1μm、より好ましくは0.01～0.7μmであることが好ましい。この範囲であると微粒子の非凝集性、光の吸収効率の点で好ましい。前記一般式【111】の染料の固体微粒子分散物は、単独又は複数の固体微粒子分散物と併用して使用することができる。

【0168】更に、前記固体微粒子分散物を添加する非感光性親水性コロイド層はただ一層でもよいし、複数層であってもよい。例えば、単独の固体微粒子分散物をた

だ一層に添加する場合、複数層に分割して添加する場合、複数の固体微粒子分散物をただ一層に同時に添加する場合、それぞれ別層に添加する場合等が例として挙げられるが、上記に限られるものではない。

【0169】更に、前記固体微粒子分散物は、アンチハレーション層として必要な量を組み込まれたうえ、イラジエーション防止用に感光性ハロゲン化銀乳剤層に必要な量を添加されることもできる。前記一般式【ⅠⅠⅠ】で表される染料の固体微粒子分散物を含有する非感光性親水性コロイド層は、支持体とこれに最も近い感光性ハロゲン化銀乳剤層との間に設けられることが好ましい。ここで、支持体とこれに最も近い感光性ハロゲン化銀乳剤層との間には、前記固体微粒子分散物を含有する非感光性親水性コロイド層以外の他の非感光性親水性コロイド層を有していてもよい。

【0170】前記染料の固体微粒子分散物は、映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料において、染料の色相に応じて非感光性親水性コロイド層に含有されるが、該非感光性親水性コロイド層が複数層設けられている態様の感光材料においては、これらの複数層に含有させることもできる。前記固体微粒子分散物中の染料濃度としては、0.1～50質量%が適当であり、好ましくは2～35質量%、更に好ましくは2～30質量%である。前記染料濃度が、この範囲であると分散物の粘度の点で好ましい。また、固体微粒子染料の好ましい塗布量としては、約0.05～0.5 g/m²である。

【0171】(その他の成分等)

—分散助剤—

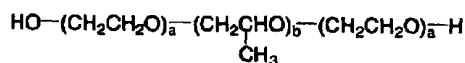
これらの固体微粒子分散物を調製するときは、分散助剤を存在させるのが好ましい。従来より開示されてきた分散助剤としては、アルキルフェノキシエトキシスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナトリウムオレイルメチルタウライド、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮重物、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、マレイン酸/アクリル酸共重合物、カルボキシメチルセルロース、硫酸セルロース等のアニオン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキ

シエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系分散剤、カチオン系分散剤やベタイン系分散剤が挙げられるが、下記一般式【ⅠⅠⅠ-4】又は【ⅠⅠⅠ-5】で表されるポリアルキレンオキサイドを用いることが特に好ましい。

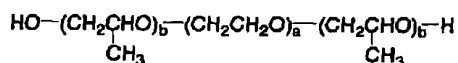
【0172】

【化42】

—一般式【Ⅲ-4】



—一般式【Ⅲ-5】



【0173】上記一般式【ⅠⅠⅠ-4】及び【ⅠⅠⅠ-5】中、a及びbは、それぞれ、5～500の値を示す。好ましいaとbとの値は、それぞれ、10～200であり、より好ましくは50～150である。aとbとの値が、この範囲であると塗布面の均一性良化の点で好ましい。

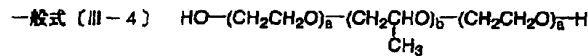
【0174】上記分散助剤において、ポリエチレンオキサイド部の比率は質量比で好ましくは0.3～0.9、より好ましくは0.7～0.9、特に好ましくは0.8～0.9であり、また、上記分散助剤の平均分子量は、好ましくは1,000～40,000、より好ましくは5,000～30,000、特に好ましくは8,000～20,000である。更に、上記分散助剤のHLB(親水性親油性バランス)は、好ましくは7～30、より好ましくは12～30、特に好ましくは18～30である。数値がこの範囲であると塗布面の均一性良化の点で好ましい。

【0175】これらの化合物は市販品として入手可能であり、例えばBASF社のPluronic等がある。

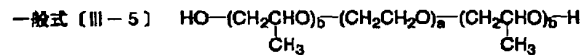
【0176】以下に、前記一般式【ⅠⅠⅠ-4】又は【ⅠⅠⅠ-5】で表される化合物の具体例を示す。

【0177】

【表8】



No.	ポリエチレン オキシドの 質量比	平均 分子量	HLB	No.	ポリエチレン オキシドの 質量比	平均 分子量	HLB
Ⅲ-4-1	0.5	1900	≥18	Ⅲ-4-11	0.7	7700	≥20
Ⅲ-4-2	0.8	4700	≥20	Ⅲ-4-12	0.8	11400	≥20
Ⅲ-4-3	0.3	1850	7~12	Ⅲ-4-13	0.8	13000	≥20
Ⅲ-4-4	0.4	2200	12~18	Ⅲ-4-14	0.3	4950	7~12
Ⅲ-4-5	0.4	2900	12~18	Ⅲ-4-15	0.4	5900	12~18
Ⅲ-4-6	0.5	3400	12~18	Ⅲ-4-16	0.5	6600	12~18
Ⅲ-4-7	0.8	8400	≥20	Ⅲ-4-17	0.8	14600	≥20
Ⅲ-4-8	0.7	6600	≥20	Ⅲ-4-18	0.3	5750	7~12
Ⅲ-4-9	0.4	4200	12~18	Ⅲ-4-19	0.7	12600	≥18
Ⅲ-4-10	0.5	4600	12~18				



No.	ポリエチレン オキシドの 質量比	平均 分子量	HLB
Ⅲ-5-1	0.5	1950	12~18
Ⅲ-5-2	0.4	2850	7~12
Ⅲ-5-3	0.4	3600	7~12
Ⅲ-5-4	0.8	8600	12~18

【0178】本発明において、前記染料に対する上記分散助剤の使用量としては、質量比で好ましくは0.05~0.5であり、より好ましくは0.1~0.3である。分散助剤の使用量が、この範囲であると塗布面の均一性良化の点で好ましい。また、固体微粒子分散物の調製時に分散物の安定化や低粘度化の目的でポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、多糖類、ゼラチン等の親水性コロイドを共存させることもできる。本発明においては、以下の一般式〔ⅠⅠⅠ-6〕で表される化合物を共存させることが特に好ましい。

【0179】一般式〔ⅠⅠⅠ-6〕で表される化合物

*本発明においては、前記固体微粒子分散物とともに下記一般式〔ⅠⅠⅠ-6〕で表される化合物を同一写真構成層に含有することが好ましい。

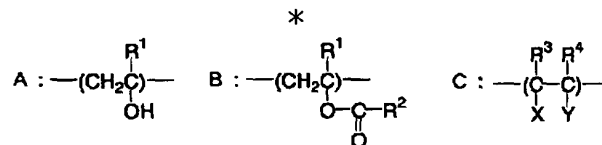
一般式〔ⅠⅠⅠ-6〕

$\text{P}-(\text{S})_n-\text{R}$ 。

上記一般式〔ⅠⅠⅠ-6〕中、Rは、水素原子、疎水性基又は疎水性重合体を表す。Pは、下記単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含み、Pの重合度が10以上3500以下の重合体を表す。nは、1又は2を表す。mは、1又は0を表す。

【0180】

〔化43〕



【0181】ここで、R¹は、-H又は炭素数1~6のアルキル基を表す。R²は、-H又は炭素数1~10のアルキル基を表す。R³は、-H又は-CH₃を表す。R⁴は、H、-CH₃、-CH₂COOH（アンモニウム塩又は金属塩を含む）又は-CNを表す。Xは、-H、-COOH（アンモニウム塩又は金属塩を含む）又は-C

ONH₂を表す。Yは、-COOH（アンモニウム塩又は金属塩を含む）、-SO₃H（アンモニウム塩又は金属塩を含む）、-OSO₃H（アンモニウム塩又は金属塩を含む）、-CH₂SO₃H（アンモニウム塩又は金属塩を含む）、-CONHC（CH₃）₂CH₂SO₃H（アンモニウム塩又は金属塩を含む）又は-CONHC

【０１８２】上記一般式〔ⅠⅠⅠ－６〕で表される化合物の詳細（具体的な説明、好ましい限定、例示化合物、使用量、合成法等）は、特開平１１－９５３７１号の２４頁４６欄２７行目～３３頁６３欄２行目（段落番号００９０～０１２８）に記載されており、本発明の明細書の一部として取り込まれる。

【０１８３】〔現像処理等〕本発明の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料は、下記の従来より用いられてきた処理工程で処理できる。また、一般式（ⅠⅠⅠ）の化合物を含有する映画用カラープリント感光材料の場合は、レジンバック層除去のための、（１）プレバス浴及び（２）水洗浴の各工程を削減できる。また、このような短縮された処理工程は処理簡易化に好ましい。

【０１８４】また、サランドトラックを色素画像で形成する場合、（６）第一定着浴、（７）水洗浴、（１１）サウンド現像、及び（１２）水洗の各工程を削減でき、処理簡易化に極めて好ましい態様となる。本発明の感光材料は、このような処理工程においても優れた性能を発現できる。

【0185】従来の映画用ポジ感光材料の標準的な処理工程（乾燥以外）

- (1) プレバス浴
- (2) 水洗浴
- (3) 発色現像浴
- (4) 停止浴
- (5) 水洗浴
- (6) 第一定着浴
- (7) 水洗浴
- (8) 漂白促進浴
- (9) 漂白浴
- (10) 水洗浴
- (11) サウンド現像(塗り付け現像)
- (12) 水洗
- (13) 第二定着浴
- (14) 水洗浴
- (15) 安定浴

【０１８６】本発明の映画用ハロゲン化銀カラーブリント感光材料は、透明支持体上に、実質的に感色性の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

【0187】イエロー、シアン、マゼンタの各発色性感光性ハロゲン化銀乳剤層は、一つの感光性ハロゲン化銀乳剤層からなっているても、感色性が同じで感度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層からなっているてもよい。

【0188】各発色性感光性ハロゲン化銀乳剤層の発色性と感色性との間にも制限はなく、例えば、ある発色性感光性ハロゲン化銀乳剤層が赤外域に感色性を有していても構わない。

【0189】本発明の映画用ハロゲン化銀カラープリン

ト感光材料は、感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、60秒以下が好ましく、30秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で 35°C 、3分処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、その膜厚が $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A. Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng), 19巻、(2), 124~129頁(1975年)に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができ。

【０１９０】また、膨潤率は、１８０～２８０％が好ましく、２００～２５０％がより好ましい。ここで、膨潤率とは、本発明の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料を３５℃の蒸留水に浸し、膨潤させたときの平衡膨潤量を表す尺度であり、膨潤率（単位：％）＝膨潤時の全膜厚／乾燥時の全膜厚×１００と定義される。前記膨潤率は、ゼラチン硬化剤の添加量を調節することにより上記範囲とすることができる。

【０１９１】本発明において、写真構成層中の油性成分の親水性バインダーに対する比率は、任意に設定できる。保護層以外の写真構成層における好ましい比率は、質量比で０．０５～１．５０、更に好ましくは０．１０～１．４０、最も好ましくは０．２０～１．３０である。各層の比率を最適化することで膜強度や耐傷性、カール特性を調節することができる。

【０１９２】〔透明支持体〕本発明の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料の支持体には、透明支持体を使用され、プラスチックフィルム支持体が好ましい。前記プラスチックフィルム支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンのフィルムが挙げられる。

【0193】これらの中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく、特に2軸延伸、熱固定されたポリエチレンテレフタレートフィルムが、安定性、強靱さ等の点からも特に好ましい。

【0194】前記支持体の厚みとしては、特に制限はないが、15~500 μm が一般的で、特に40~200 μm が取扱い易さ、汎用性等の点から有利なため好ましく、85~150 μm が最も好ましい。透過型支持体と

は、好ましくは可視光が90%以上透過するものを意味し、光の透過を実質的に妨げない量であれば染料化ケイ素、アルミナゾル、クロム塩、ジルコニウム塩等を含有していてもよい。

【0195】上記プラスチックフィルム支持体の表面に、感光層を強固に接着させるために、一般に下記の表面処理が行われる。帯電防止層（バック層）が形成される側の表面も、一般に同様な表面処理が行われる。

（1）薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸素処理等の表面活性処理した後、直接に写真乳剤（感光層形成用塗布液）を塗布して接着力を得る方法と、

（2）一旦これらの表面処理した後、下塗層を設けこの上に写真乳剤層を塗布する方法との二法がある。

【0196】これらのうち（2）の方法がより有効であり広く行われている。これらの表面処理は、いずれも、本来は疎水性であった支持体表面に、多少とも極性基を形成させること、表面の接着に対してマイナスの要因になる薄層を除去すること、表面の架橋密度を増加させ接着力を増加させるものと思われ、その結果として下塗層用溶液中に含有される成分の極性基との親和力が増加することや、接着表面の堅牢度が増加すること等により、下塗層と支持体表面との接着性が向上すると考えられる。

【0197】[その他の層]

（帯電防止層）上記プラスチックフィルム支持体上の感光層が設けられない側の表面には、導電性金属酸化物粒子を含有する帯電防止層が設けられることが好ましい。上記帯電防止層のバインダーとしては、アクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂が好ましく使用される。前記帯電防止層は硬膜剤を含有することが好ましく、硬膜剤としては、アジリジン系、トリアジン系、ビニルスルホン系、アルデヒド系、シアノアクリレート系、ペプチド系、エポキシ系、メラミン系等が用いられるが、導電性金属酸化物粒子を強固に固定する観点からは、メラミン系化合物が特に好ましい。

【0198】前記導電性金属酸化物粒子の材料としては、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 及び V_2O_5 、並びにこれらの複合酸化物、そしてこれらの金属酸化物に更に異種原子を含む金属酸化物を挙げることができる。

【0199】前記金属酸化物としては、 SnO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、及び V_2O_5 が好ましく、更に SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 、 TiO_2 及び V_2O_5 が好ましく、 SnO_2 及び V_2O_5 が特に好ましい。異種原子を少量含む例としては、 ZnO に対して Al あるいは In 、 TiO_2 に対して Nb あるいは Ta 、 In_2O_3 に対して Sn 、及び SnO_2 に対して Sb 、 Nb あるいはハロゲン元素等の異種元素を0.01

～30モル%（好ましくは0.1～10モル%）ドーパしたものを挙げることができる。異種元素の添加量が、0.01モル%未満の場合は、酸化物又は複合酸化物に十分な導電性を付与することができず、30モル%を超えると粒子の黒化度が増し、帯電防止層が黒ずむため感光材料用としては適さない。従って、導電性金属酸化物粒子の材料としては、金属酸化物又は複合金属酸化物に対し異種元素を少量含むものが好ましい。また結晶構造中に酸素欠陥を含むものも好ましい。

10 【0200】前記導電性金属酸化物粒子は、帯電防止層全体に対し、体積比率が50%以下である必要があるが、好ましくは3～30%である。塗設量としては特開平10-62905号公報に記載の条件に従うことが好ましい。体積比率が50%を超えると処理済カラー写真の表面に汚れが付着しやすく、また3%を下回ると帯電防止能が十分に機能しない。

【0201】前記導電性金属酸化物粒子の粒子径は、光散乱をできるだけ小さくするために小さい程好ましいが、粒子と結合剤の屈折率の比をパラメーターとして決定されるべきであり、ミー(Mie)の理論を用いて求めることができる。一般に、平均粒子径が0.001～0.5 μm であり、0.003～0.2 μm が好ましい。ここでいう、平均粒子径とは、導電性金属酸化物粒子の一次粒子径だけでなく高次構造の粒子径も含んだ値である。

【0202】上記金属酸化物の微粒子を帯電防止層形成用塗布液へ添加する際は、そのまま添加して分散してもよいが、水等の溶媒（必要に応じて分散剤、バインダーを含む）に分散させた分散液の形で添加することが好ましい。

30 【0203】帯電防止層は、前記導電性金属酸化物粒子を分散、支持する結合剤として前記バインダーと硬膜剤との硬膜剤を含んでいるのが好ましい。本発明では、良好な作業環境の維持、及び大気汚染防止の観点から、バインダーも硬膜剤も、水溶性のものを使用するか、あるいはエマルジョン等の水分散状態で使用することが好ましい。また、バインダーは、硬膜剤との架橋反応が可能のように、メチロール基、水酸基、カルボキシル基及びグリシジル基のいずれかの基を有することが好ましい。水酸基及びカルボキシル基が好ましく、特にカルボキシル基が好ましい。バインダー中の水酸基又はカルボキシル基の含有量は、0.0001～1当量/kgが好ましく、特に0.001～1当量/kgが好ましい。

40 【0204】以下に、前記バインダーとして好ましく用いられる樹脂について説明する。アクリル樹脂としては、アクリル酸；アクリル酸アルキル等のアクリル酸エステル類；アクリルアミド；アクリロニトリル；メタクリル酸；メタクリル酸アルキル等のメタクリル酸エステル類；メタクリルアミド及びメタクリロニトリルのいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー2種

以上の重合により得られる共重合体を挙げることができる。これらの中では、アクリル酸アルキル等のアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸アルキル等のメタクリル酸エステル類のいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー2種以上の重合により得られる共重合体が好ましい。例えば、炭素原子数1～6のアルキル基を有するアクリル酸エステル類及びメタクリル酸エステル類のいずれかのモノマーの単独重合体又はこれらのモノマー2種以上の重合により得られる共重合体を挙げることができる。

【0205】上記アクリル樹脂は、上記組成を主成分とし、硬膜剤との架橋反応が可能なように、例えば、メチロール基、水酸基、カルボキシル基及びグリシジル基のいずれかの基を有するモノマーを一部使用して得られるポリマーであるのが好ましい。

【0206】上記ビニル樹脂としては、ポリビニルアルコール、酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル、ポリオレフィン、エチレン/ブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、及びエチレン/酢酸ビニル系共重合体(好ましくはエチレン/酢酸ビニル/(メタ)アクリル酸エステル共重合体)を挙げることができる。これらの中でも、ポリビニルアルコール、酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリオレフィン、エチレン/ブタジエン共重合体及びエチレン/酢酸ビニル系共重合体(好ましくはエチレン/酢酸ビニル/アクリル酸エステル共重合体)が好ましい。

【0207】上記ビニル樹脂は、硬膜剤との架橋反応が可能ないように、ポリビニルアルコール、酸変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル及びポリ酢酸ビニルでは、例えば、ビニルアルコール単位をポリマー中に残すことにより水酸基を有するポリマーとし、他のポリマーについては、例えば、メチロール基、水酸基、カルボキシル基及びグリシジル基のいずれかの基を有するモノマーを一部使用することにより得られるポリマーとする。

【0208】上記ポリウレタン樹脂としては、ポリヒドロキシ化合物(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン)、ポリヒドロキシ化合物と多塩基酸との反応により得られる脂肪族ポリエステル系ポリオール、ポリエーテルポリオール(例えば、ポリ(オキシプロピレンエーテル)ポリオール、ポリ(オキシエチレン-プロピレンエーテル)ポリオール)、ポリカーボネート系ポリオール、及びポリエチレンテレフタレートポリオールのいずれか一種、あるいはこれらの混合物とポリイソシアネートから誘導されるポリウレタンを挙げることができる。

【0209】上記ポリウレタン樹脂では、例えば、ポリオールとポリイソシアネートとの反応後、未反応として残った水酸基を硬膜剤との架橋反応が可能な官能基として利用することができる。

【0210】上記ポリエステル樹脂としては、一般にポリヒドロキシ化合物(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン)と多塩基酸との反応により得られるポリマーが使用される。上記ポリエステル樹脂では、例えば、ポリオールと多塩基酸との反応終了後、未反応として残った水酸基、カルボキシル基を硬膜剤との架橋反応が可能な官能基として利用することができる。勿論、水酸基等の官能基を有する第三成分を添加してもよい。

【0211】上記ポリマーの中で、アクリル樹脂及びポリウレタン樹脂が好ましく、特にアクリル樹脂が好ましい。

【0212】前記硬膜剤として好ましく用いられるメラミン化合物としては、メラミン分子内に二個以上(好ましくは三個以上)のメチロール基及び/又はアルコキシメチル基を含有する化合物及びそれらの縮重合体であるメラミン樹脂あるいはメラミン・ユリア樹脂等を挙げることができる。メラミンとホルマリンの初期縮合物の例としては、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン等があり、その具体的な市販品としては、例えばスミテックス・レジン(Sumitex Resin)M-3、同MW、同MK及び同MC(住友化学(株)製)等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0213】上記縮重合体の例としては、ヘキサメチロールメラミン樹脂、トリメチロールメラミン樹脂、トリメチロールトリメトキシメチルメラミン樹脂等を挙げることができる。市販品としては、MA-1及びMA-204(住友ベークライト(株)製)、ベッカミン(BECKAMINE)MA-S、ベッカミンAPM及びベッカミンJ-101(大日本インキ化学工業(株)製)、ユーロイド344(三井東圧化学(株)製)、大鹿レジンM31及び大鹿レジンPWP-8(大鹿振興(株)製)等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0214】メラミン化合物としては、分子量を1分子内の官能基数で割った値で示される官能基当量が50以上300以下であることが好ましい。ここで官能基とはメチロール基及び/又はアルコキシメチル基を示す。この値が300を超えると硬化密度が小さく高い強度が得られず、メラミン化合物の量を増やすと塗布性が低下する。硬化密度が小さいとスリ傷が発生しやすくなる。また硬化する程度が低いと導電性金属酸化物を保持する力も低下する。官能基当量が50未満では硬化密度は高くなるが透明性が損なわれ、減量しても良好化しない。

【0215】水性メラミン化合物の添加量は、上記ポリマーに対して0.1～100質量%、好ましくは10～90質量%である。

【0216】帯電防止層には必要に応じて、マット剤、界面活性剤、滑り剤等を併用して使用することができる。前記マット剤としては、0.001～10 μ mの粒径をもつ酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の酸化物や、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等の重合体あるいは共重合体等が挙げられる。

【0217】前記界面活性剤としては、公知のアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性系界面活性剤、非イオン系界面活性剤等が挙げられる。前記滑り剤としては、炭素数8～22の高級アルコールのリン酸エステル若しくはそのアミノ塩；パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸及びそのエステル類；及びシリコーン系化合物等を挙げることができる。

【0218】前記帯電防止層の厚みとしては、0.01～1 μ mが好ましく、更に0.01～0.2 μ mが好ましい。前記厚みが0.01 μ m未満であると、塗布剤を均一に塗布しにくいいため製品に塗布むらが生じやすく、1 μ mを超えると、帯電防止性能や耐傷性が劣る場合がある。

【0219】（表面層）前記帯電防止層の上には、表面層を設けることが好ましい。該表面層は、主として滑り性及び耐傷性を向上させるため、及び帯電防止層の導電性金属酸化物粒子の脱離防止の機能を補助するために設けられる。

【0220】前記表面層の材料としては、①エチレン、プロピレン、1-ブテン及び4-メチル-1-ペンテン等の1-オレフィン系不飽和炭化水素の単独又は共重合体からなるワックス、樹脂及びゴム状物（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体及びプロピレン/1-ブテン共重合体）、②上記1-オレフィンの二種以上と共役又は非共役ジエンとのゴム状共重合体（例えば、エチレン/プロピレン/エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン/プロピレン/1,5-ヘキサジエン共重合体及びイソブテン/イソプレン共重合体）、③1-オレフィンと共役又は非共役ジエンとの共重合体、（例えば、エチレン/ブタジエン共重合体及びエチレン/エチリデンノルボルネン共重合体）、④1-オレフィン、特にエチレンと酢酸ビニルとの共重合体及びその完全若しくは部分ケン化物、⑤1-オレフィンの単独又は共重合体に上記共役若しくは非共役ジエン又は酢酸ビニル等をグラフトさせたグラフト重合体及びその完全若しくは部分ケン化物、等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。上記化合物は、特公平5-41656号公報に記載されている。

【0221】これらの中でも、ポリオレフィンであっ

て、カルボキシル基及び／又はカルボン酸塩基を有するものが好ましい。通常水溶液あるいは水分散液として使用する。

【0222】前記表面層には、メチル基置換度2.5以下の水溶性メチルセルロースを添加してもよく、その添加量は表面層を形成する全結合剤に対して0.1～40質量%が好ましい。上記水溶性メチルセルロースについては、特開平1-210947号公報に記載されている。

【0223】前記表面層は、帯電防止層上に一般によく知られた塗布方法、例えば、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法等により上記バインダー等を含む塗布液（水分散液又は水溶液）を塗布することにより形成することができる。

【0224】前記表面層の厚みとしては、0.01～1 μ mが好ましく、更に0.01～0.2 μ mが好ましい。前記厚みが、0.01 μ m未満であると、塗布剤を均一に塗布しにくいいため製品に塗布むらが生じやすく、1 μ mを超えると、帯電防止性能や耐傷性が劣る場合がある。

【0225】〔被膜のpH〕本発明の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料における被膜のpHは、4.6～6.5が好ましく、更に好ましくは5.5～6.4である。経時の長い試料において、被膜pHが6.5を超える場合、セーフライト照射によるシアン画像、マゼンタ画像の増感が大きく、逆に被膜pHが4.5を下回る場合、感光材料を露光してから現像するまでの時間変化に対して、イエロー画像濃度が大きく変化する。いずれの場合も実用上問題である。

【0226】本発明の映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料における被膜pHとは、塗布液を支持体上に塗布することによって得られた全写真層のpHであり、塗布液のpHとは必ずしも一致しない。その被膜pHは、特開昭61-245153号に記載されているような以下の方法で測定できる。即ち、（1）ハロゲン化銀乳剤が塗布された側の感光材料表面に純水を0.05ml滴下する。次に、（2）3分間放置後、表面pH測定電極（東亜電波製GS-165F）にて被膜pHを測定する。被膜pHの調整は、必要に応じて酸（例えば硫酸、クエン酸）又はアルカリ（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）を用いて行うことができる。

【0227】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

（実施例1）

〔支持体の準備〕乳剤塗設面側に下塗りを施し、乳剤塗設面の反対側に下記の導電性ポリマー（0.05g/m²）と酸化スズ微粒子（0.20g/m²）を含有するアクリル樹脂層を塗設したポリエチレンテレフタレートフ

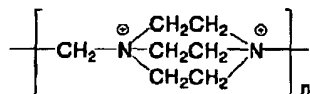
111

フィルム支持体（厚さ120 μ m）を準備した。

【0228】

【化44】

導電性ポリマー



【0229】【ハロゲン化銀乳剤の準備】

—青感性ハロゲン化銀乳剤の調製—

大サイズ乳剤（BO-01）

石灰処理ゼラチン32gを蒸留水1000mlに添加し、40℃にて溶解後、塩化ナトリウム3.3gを添加して温度を74℃に上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン（1%水溶液）を1.2ml添加した。続いて硝酸銀32.0gを蒸留水200mlに溶解した液と塩化ナトリウム11.0gを蒸留水200mlに溶解した液とを、74℃を保ちながら14分間かけて前記の液に添加混合した。更に硝酸銀128.0gを蒸留水560mlに溶解した液と塩化ナトリウム44.0g、及び臭化カリウム2.24g、及びヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウム5.65 $\times 10^{-6}$ モルを蒸留水560mlに溶解した液とを、74℃を保ちながら40分間かけて添加混合した。40℃にて脱塩及び水洗を施した後、石灰処理ゼラチン90.0gを加え、更に塩化ナトリウム及び水酸化ナトリウムにてpAgを7.5に、pHを6.8に調整した。続いて後述する構造式で表される増感色素A、B及びCをハロゲン化銀1モル当たり、それぞれ3.5 $\times 10^{-4}$ 、2.4 $\times 10^{-5}$ 、1.8 $\times 10^{-4}$ モル加えた後、トリエチルチオ尿素と塩化金酸を用いて65℃にて最適に金硫黄増感を施した。このようにして得られた塩臭化銀乳剤を乳剤BO-01とした。電子顕微鏡写真から粒子の形状、サイズ、及び、粒子サイズ分布を求めた。粒子サイズは粒子の投影面積と等価な円の直径の平均値を持って表し、粒子サイズ分布は粒子径の標準偏差を平均粒子サイズで割った値を用いた。その結果、粒子サイズ0.71 μ m、粒子サイズ分布0.09、Br2.0モル%含有の立方体粒子であった。

【0230】中サイズ乳剤（BM-01）

（立方体、粒子サイズ0.52 μ m、粒子サイズ分布0.09、ハロゲン組成Br/C1=3/97）当業界で知られたコントロールダブルジェット法により、硝酸銀水溶液と、塩化ナトリウム、臭化カリウム混合水溶液を添加することにより、調製した。イリジウム含有量は6 $\times 10^{-6}$ モル/モル銀となるように調製した。この乳剤に後述する構造式で表される増感色素（A～C）を下記のように添加した。

青色増感色素（A）；4.6 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

112

青色増感色素（B）；4.6 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

青色増感色素（C）；2.7 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

更に、塩化金酸とトリエチルチオ尿素を用いて最適に金硫黄増感した。

【0231】小サイズ乳剤（BU-01）

（立方体、粒子サイズ0.31 μ m、粒子サイズ分布0.08、ハロゲン組成Br/C1=3/97）BM-01乳剤の調製において、粒子形成温度を下げたこと以外はBM-01と同様にした。後述する構造式で表される増感色素（A～C）を下記のように添加した。

青色増感色素（A）；5.3 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

青色増感色素（B）；6.3 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

青色増感色素（C）；3.7 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

【0232】—赤感性ハロゲン化銀乳剤の調製—

大サイズ乳剤（RO-01）

（立方体、粒子サイズ0.23 μ m、粒子サイズ分布0.11、ハロゲン組成Br/C1=3/97）当業界で知られているコントロールダブルジェット法により硝酸銀水溶液と、塩化ナトリウム、臭化カリウム混合水溶液を添加することにより調製した。イリジウム含有率は2 $\times 10^{-7}$ モル/モル銀となるように調製した。この乳剤に後述する構造式で表される増感色素（D～F）を下記のように添加し分光増感した。

赤感性増感色素（D）；2.1 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

赤感性増感色素（E）；1.8 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

赤感性増感色素（F）；0.8 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

更に、塩化金酸と、トリエチルチオ尿素を用いて、最適に金硫黄増感した後、後述する構造式で表されるCpd-21をハロゲン化銀1モル当たり、9.0 $\times 10^{-4}$ モル添加した。

【0233】中サイズ乳剤（RM-01）

（立方体、粒子サイズ0.174 μ m、粒子サイズ分布0.12、ハロゲン組成Br/C1=3/97）粒子形成温度を変更したこと以外はRO-01と同様にし、後述する構造式で表される増感色素（D～F）を下記のように使用した。

赤感性増感色素（D）；3.3 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

赤感性増感色素（E）；2.3 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

赤感性増感色素（F）；1.4 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

【0234】小サイズ乳剤（RU-01）

（立方体、粒子サイズ0.121 μ m、粒子サイズ分布0.13、ハロゲン組成Br/C1=3/97）粒子形成温度を変更したこと以外はRO-01と同様にし、後述する構造式で表される増感色素（D～F）を下記のように使用した。

赤感性増感色素（D）；4.5 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

赤感性増感色素（E）；3.6 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

赤感性増感色素（F）；2.1 $\times 10^{-5}$ モル/モル銀

【0235】—緑感性ハロゲン化銀乳剤の調製—

大サイズ乳剤（GO-01）

113

(立方体、粒子サイズ0.20 μ m、粒子サイズ分布0.11、ハロゲン組成Br/Cl=3/97)当業界で知られているコントロールダブルジェット法により硝酸銀水溶液と、塩化ナトリウム、臭化カリウム混合水溶液を添加することにより調製した。イリジウム含有率は2 $\times 10^{-7}$ モル/モル銀となるように調製した。この乳剤に後述する構造式で表される増感色素(G~J)を下記のように添加し分光増感した。

緑感性増感色素(G); 2.1 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

緑感性増感色素(H); 0.8 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

緑感性増感色素(I); 1.2 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

緑感性増感色素(J); 1.2 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

更に、塩化金酸と、トリエチルチオ尿素を用いて、最速に金硫黄増感した。

【0236】中サイズ乳剤(GM-01)

(立方体、粒子サイズ0.146 μ m、粒子サイズ分布0.12、ハロゲン組成Br/Cl=3/97)粒子形成温度を変更したこと以外はGO-01と同様にし、後述する構造式で表される増感色素(G~J)を下記のように使用した。

緑感性増感色素(G); 3.0 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

緑感性増感色素(H); 1.3 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

緑感性増感色素(I); 1.4 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

緑感性増感色素(J); 1.2 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

【0237】小サイズ乳剤(GU-01)

(立方体、粒子サイズ0.102 μ m、粒子サイズ分布0.10、ハロゲン組成Br/Cl=3/97)粒子形成温度を変更したこと以外はGO-01と同様にし、後述する構造式で表される増感色素(G~J)を下記のように使用した。

緑感性増感色素(G); 3.5 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

緑感性増感色素(H); 1.7 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

緑感性増感色素(I); 1.9 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

【0244】

第1層(ハレーション防止層(非感光性親水性コロイド層))

・ゼラチン 0.70

・上記分散物A(染料固体微粒子分散物) 0.11

第2層(青感性ハロゲン化銀乳剤層)

・塩臭化銀乳剤BO-01、乳剤BM-01、及び乳剤BU-01の2:2:6混合物(銀モル比)。

0.48

・ゼラチン 2.10

・イエローカブラー(EXY) 1.18

・(Cpd-1) 0.0006

・(Cpd-2) 0.03

・(Cpd-4) 0.006

・(Cpd-5) 0.019

・(Cpd-6) 0.003

・(Cpd-14) 0.15

・(Cpd-15) 0.005

・溶媒(Solv-1) 0.27

114

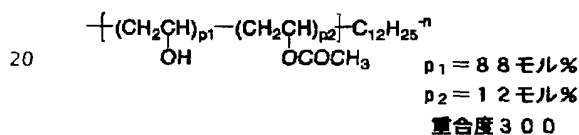
* 緑感性増感色素(J); 1.2 $\times 10^{-4}$ モル/モル銀

【0238】[染料固体微粒子分散物の調製]染料の例示化合物(III-3-1)のメタノールウェットケーキを化合物の正味量が240gになるように秤量し、分散助剤として例示化合物(III-4-12)を48g秤量し、水を加えて4000gとした。流通式サンドグラインダーミル(UVM-2)(アイメックスK、K製)にジルコニアビーズ(0.5mm径)を1.7リットル充填し、吐出量0.5リットル/min、周速10m/sで2時間粉碎した。その後、分散物を化合物濃度が3質量%となるように希釈し、下記構造式で表される化合物(Pm-1)を染料に対し質量比で3%添加した(分散物Aと称する)。この分散物の平均粒子サイズは0.45 μ mであった。

【0239】

【化45】

Pm-1



【0240】[試料110の作製]支持体上に、下記に示すような組成の各層を重ね塗布し、多層カラー写真感光材料である試料110を作製した。

【0241】一層構成-

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(g/m²)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。また、ゼラチン硬膜剤として、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。

【0242】支持体

・ポリエチレンテレフタレートフィルム

【0243】

【0245】

第3層（混色防止層）

・ゼラチン	0.47
・(Cpd-9)	0.02
・(Cpd-3)	0.04
・(Cpd-16)	0.06
・(Cpd-17)	0.094
・溶媒(Solv-1)	0.05
・溶媒(Solv-3)	0.04
・溶媒(Solv-4)	0.001

【0246】

第4層（赤感性ハロゲン化銀乳剤層）

・塩臭化銀乳剤RO-01、乳剤RM-01及び乳剤RU-01の2:3:5混合物（銀モル比）		0.41
・ゼラチン		2.45
・シアンカブラー(ExC)		0.71
・(Cpd-7)		0.06
・(Cpd-8)		0.05
・(Cpd-10)		0.05
・(Cpd-13)		0.02
・溶媒(Solv-1)		0.47
・溶媒(Solv-2)		0.26
・溶媒(Solv-3)		0.02

【0247】

第5層（混色防止層）

・ゼラチン	0.47
・(Cpd-9)	0.02
・(Cpd-3)	0.02
・(Cpd-18)	0.018
・(Cpd-19)	0.015
・溶媒(Solv-1)	0.05
・溶媒(Solv-3)	0.04
・溶媒(Solv-4)	0.001

【0248】

第6層（緑感性ハロゲン化銀乳剤層）

・塩臭化銀乳剤GO-01、GM-01、GU-01の1:3:6混合物（銀モル比）		0.56
・ゼラチン		1.28
・マゼンタカブラー(ExM)		0.68
・(Cpd-9)		0.014
・(Cpd-11)		0.001
・(Cpd-13)		0.02
・溶媒(Solv-1)		0.12

【0249】

第7層（保護層）

・ゼラチン	0.88
・ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体（変性度17%）	0.02
・(Cpd-12)	0.04

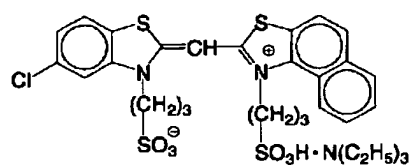
ここで使用した化合物を以下に示す。

50 【0250】

117

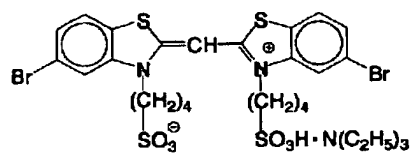
【化46】
(増感色素A)

【0251】
【化47】



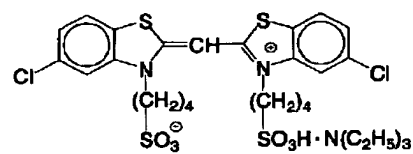
(増感色素B)

10

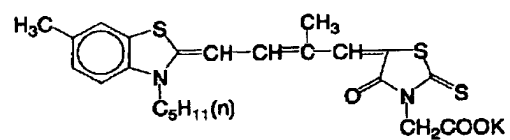


(増感色素C)

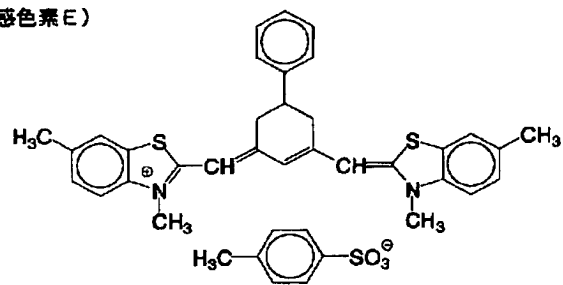
20



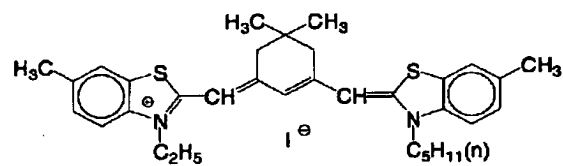
(増感色素D)



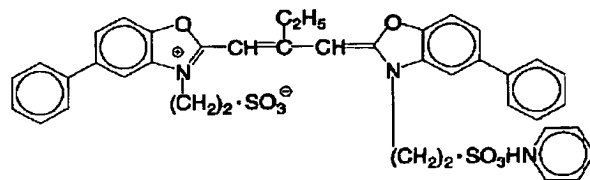
(増感色素 E)



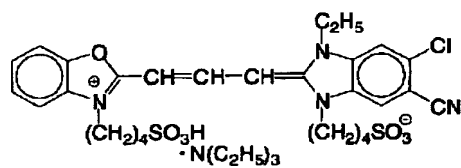
(増感色素 F)



(増感色素 G)

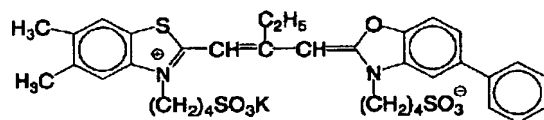


121
(増感色素 H)

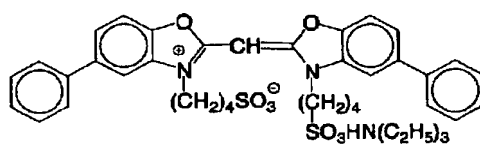


122

(増感色素 I)

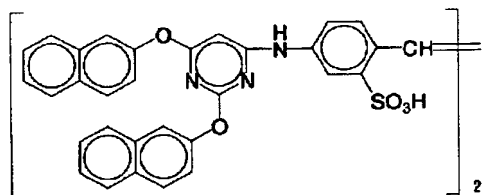


(増感色素 J)



[0253]
[化49]
Cpd-21

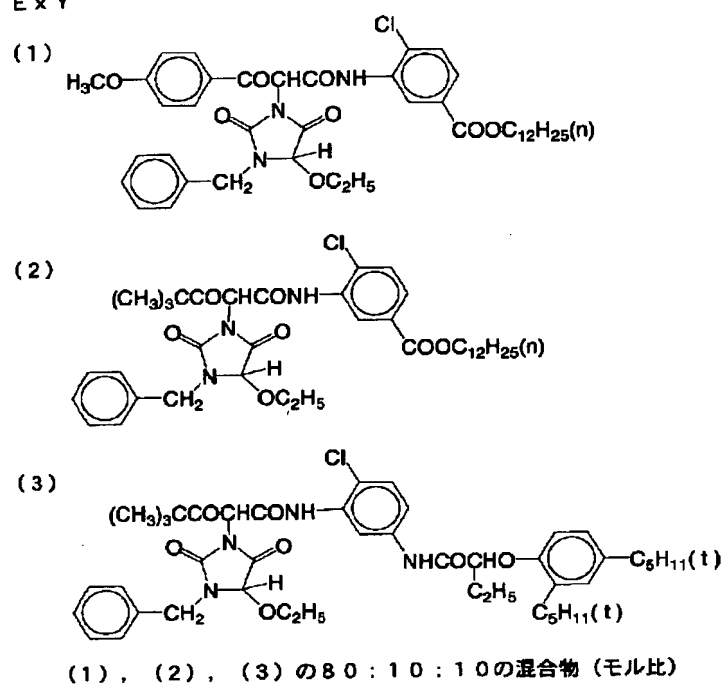
[0254]
[化50]



30

123
E x Y

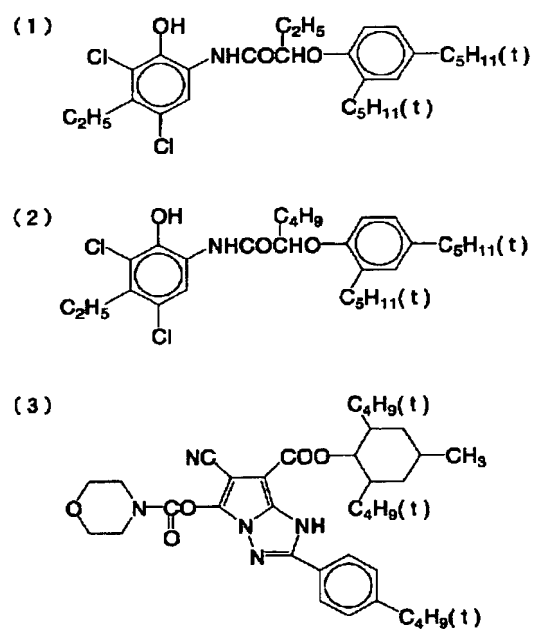
124



【0255】

* * 【化51】

E x C



(1), (2), (3) の 40 : 40 : 20 (モル比) の化合物

【0256】

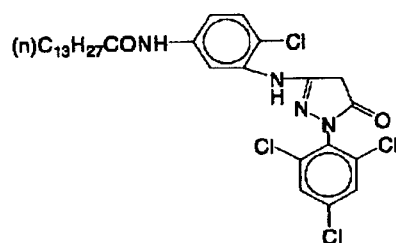
【化52】

125

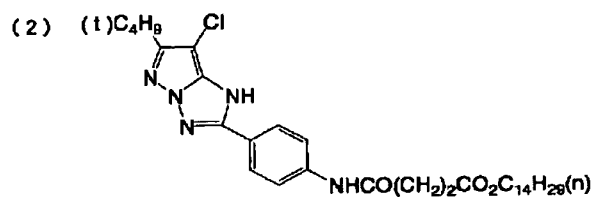
126

E x M

(1)



(2)

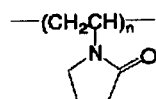


(1), (2) の 90 : 10 の混合物 (モル比)

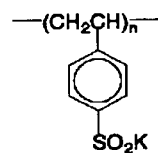
【0257】

* * 【化53】

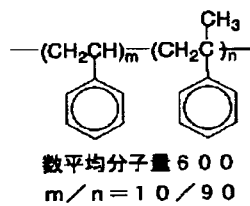
(C p d - 1)



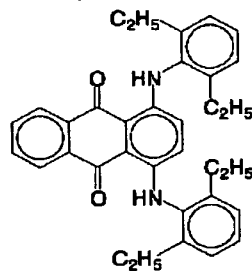
(C p d - 2)



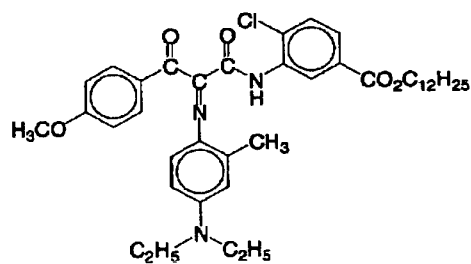
(C p d - 3)



(C p d - 4)

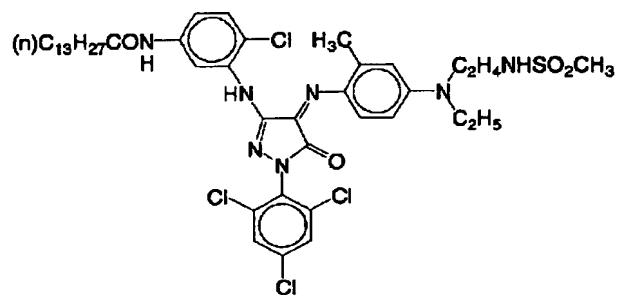


(C p d - 5)

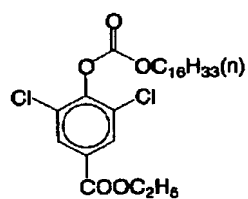


【0258】

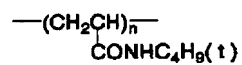
50 【化54】



(C p d - 7)

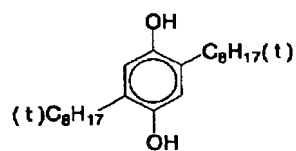


(C p d - 8)

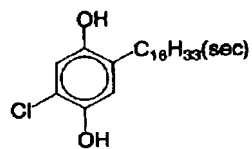


平均分子量 約 60,000

(C p d - 9)



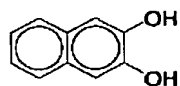
(C p d - 1 0)



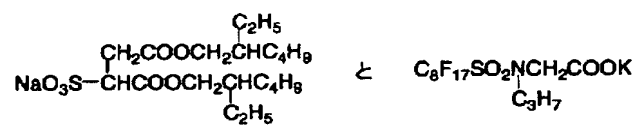
【 0 2 5 9 】

* * 【化55】

(C p d - 1 1)

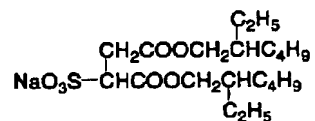


(C p d - 1 2)



の 7 : 1 混合物 (質量比)

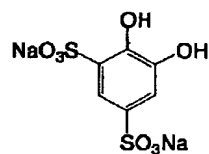
(C p d - 1 3)



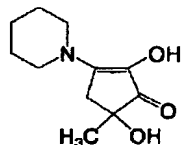
【 0 2 6 0 】

【化56】

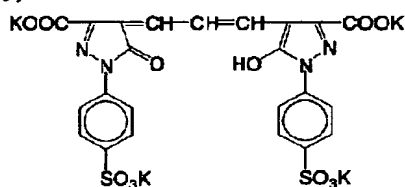
129
(Cpd-14)



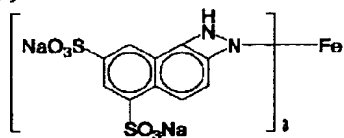
(Cpd-15)



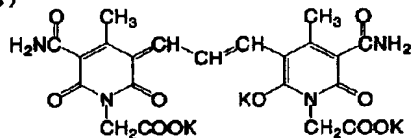
[0261]
[化57]
(Cpd-16)



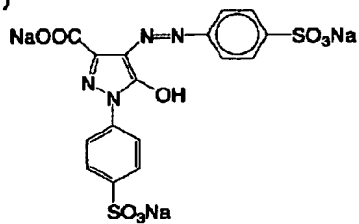
(Cpd-17)



(Cpd-18)



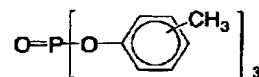
(Cpd-19)



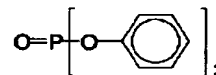
分散物イ
染料(37)
界面活性剤(Cpd-20)

*[0262]
[化58]

(Solv-1)

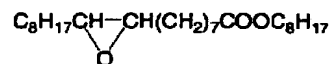


(Solv-2)



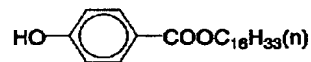
10

(Solv-3)



20

(Solv-4)



【0263】次に一般式(I)で示される染料の固体微粒子分散物の調整を行った。

(染料の固体微粒子分散物)次に示す組成の染料の結晶を混練し、サンドミルにより微粒子(その平均径が0.15 μm以下)に粉碎した。さらにクエン酸0.1gを溶かした10%石灰処理ゼラチン水溶液25ml中に分散して、用いた砂をガラスフィルターを用いて除去した。湯を用いてガラスフィルター上の砂に吸着した染料も洗い落として7%ゼラチン水溶液100mlを得た。これに下記の界面活性剤を添加したものを染料の固体微粒子分散物として用いた。

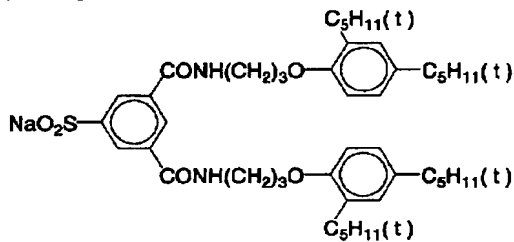
40

*

131
5%水溶液
分散物ロ
染料(13)
界面活性剤(Cpd-20)
5%水溶液
分散物ハ
染料(15)
界面活性剤(Cpd-20)
5%水溶液
分散物ニ
染料(9)
界面活性剤(Cpd-20)
5%水溶液

132
5ml
2.3g
5ml
2g
5ml
2g
5ml

【0264】
【化59】



界面活性剤(Cpd-20)

*

ECP-2プロセス(サウンド現像工程を除いたもの)

<工程>

工程名	処理温度(°C)	処理時間(秒)	補充量 (ml 35mm×30.48mm当たり)
1. ブレバス	27±1	10~20	400
2. 水洗	27±1	ジェット水洗	——
3. 現像	39.0±0.1	180	690
4. 停止	27±1	40	770
5. 水洗	27±3	40	1200
6. 第一定着	27±1	40	200
7. 水洗	27±3	40	1200
8. 漂白促進	27±1	20	200
9. 漂白	27±1	40	200
10. 水洗	27±3	40	1200
12. 第二定着	27±1	40	200
13. 水洗	27±3	60	1200
14. リンス	27±3	10	400
15. 乾燥			

【0267】<処理液処方>1リットル当たりの組成を※ ※示す

工程名	薬品名	タンク液	補充液
ブレバス	ボラックス	20g	20g
	硫酸ナトリウム	100g	100g
	水酸化ナトリウム	1.0g	1.5g
現像	コダック		
	アンチカルシウムNo. 4	1.0ml	1.4ml
	亜硫酸ナトリウム	4.35g	4.50g

*【0265】〔処理液の準備〕映画用カラーポジフィルムの標準的な処理方法として、イーストマンコダック社から公表されているECP-2プロセスに対し、サウンド現像工程を除いた処理を基本とする下記プロセスを準備した。

【0266】

133

134

	CD-2	2.95 g	6.00 g
	炭酸ナトリウム	17.1 g	18.0 g
	臭化ナトリウム	1.72 g	1.60 g
	水酸化ナトリウム	——	0.6 g
停止	硫酸(7N)	0.62 ml	——
定着	硫酸(7N)	50 ml	50 ml
(第一	チオ硫酸アンモニウム(58%)	100 ml	170 ml
第二共通)	亜硫酸ナトリウム	2.5 g	16.0 g
	亜硫酸水素ナトリウム	10.3 g	5.8 g
	沃化カリウム	0.5 g	0.7 g
漂白促進	メタ亜硫酸水素ナトリウム	3.3 g	5.6 g
	酢酸	5.0 ml	7.0 ml
	PBA-1	3.3 g	4.9 g
	(Kodak Persulfate Bleach Accelerator)		
	EDTA-4Na	0.5 g	0.7 g
漂白	ゼラチン	0.35 g	0.50 g
	過硫酸ナトリウム	33 g	52 g
	塩化ナトリウム	15 g	20 g
	リン酸二水素ナトリウム	7.0 g	10.0 g
	リン酸(85%)	2.5 ml	2.5 ml
リンス	Kodak Stabilizer Additive		
		0.14 ml	0.17 ml
	Dearcide 702	0.7 ml	0.7 ml

【0268】試料111の作成；試料110の第5層（混色防止層）からCpd-18を除き、染料の固体分散物イを用いて、染料(37)を25mq/m²となるように第5層（混色防止層）に含有させたこと以外は試料110と同じように試料111を作成した。

試料112の作成

試料110の第5層（混色防止層）からCpd-18を除き、染料の固体分散物イを用いて、染料(37)を25mq/m²となるように第3層（混色防止層）に含有させたこと以外は試料110と同じように試料112を作成した。

【0269】試料113の作成

試料110の第5層（混色防止層）からCpd-18を除き、染料の固体分散物イを用いて、染料(37)を第5層（混色防止層）に25mq/m²、および、第3層（混色防止層）にも25mq/m²となるように含有させたこと以外は試料110と同じように試料113を作成した。

試料114の作成

試料113において、第5層、第3層（ともに混色防止層）での染料(37)の量をそれぞれ50mq/m²としたこと以外は試料113と同様に試料114を作成した。

【0270】試料115の作成

試料113において、第5層、第3層（ともに混色防止層）での染料(37)の量をそれぞれ150mq/m²としたこと以外は試料113と同様に試料115を作成した。

試料116の作成

30

【0271】試料117の作成

試料110の第5層（混色防止層）からCpd-18を除き、染料の固体分散物イを用いて、染料(37)を25mq/m²となるように第1層（ハレーション防止層）に含有させたこと以外は試料110と同じように試料116を作成した。

試料118の作成

試料113において、染料(37)の代わりに染料(13)（分散物ロ）を用いたこと以外は試料113と同様に試料118を作成した。

40

試料119の作成

試料113において、染料(37)の代わりに染料(15)（分散物ハ）を用いたこと以外は試料113と同様に試料119を作成した。

【0272】試料120の作成

試料113において、染料(37)の代わりに染料(9)（分散物ニ）を用いたこと以外は試料113と同様に試料120を作成した。

試料121

試料111において第3層（混色防止層）のCpd-17を除き、第3層（混色防止層）に化合物(11-2

50

1) を55mg/m² となるように含有させたこと以外は試料111と同様に試料121を作成した。

試料122

試料112において第3層(混色防止層)のCpd-17を除き、第3層(混色防止層)に化合物(II-21)を55mg/m² となるように含有させたこと以外は試料112と同様に試料122を作成した。

試料123

試料113において第3層(混色防止層)のCpd-17を除き、第3層(混色防止層)に化合物(II-21)を55mg/m² となるように含有させたこと以外は試料113と同様に試料123を作成した。

試料124

試料123において化合物(II-21)のかわりに化合物(II-1)を用いたこと以外は試料123と同様に試料124を作成した。

【0273】写真感度の評価

感光計(富士写真フイルム(株)製FW型、光源の色温3200K)を用い、イエロー、マゼンタの色補正フィルターおよび、光学ウエッジを介して、ニュートラルグレーのセンチメートル像がえられるようにして露光を行った。上記のように調製した処理液で処理を行い、試料110を基準としてイエロー発色濃度が最低濃度から0.3高い濃度を与える露光量の逆数の相対値の対数をイエロー感度(SB)とし、マゼンタ発色濃度が最低濃度から0.3高い濃度を与える露光量の逆数の相対値の対数をマゼンタ感度(SM)とし、シアン発色濃度が最低濃度から

*ら0.3高い濃度を与える露光量の逆数の相対値の対数をシアン感度(SC)として評価した。

【0274】セーフライト感度の評価

(乳剤面照射時)ナトリウムランプを光源として使用し、そこからの光を均一に、試料110の乳剤面側から10分間、照射したのち、前述の処理を行ない、そのシアン濃度を測定したところ0.2であった。同様の操作を他の試料に対しても行い、そのときのシアン濃度を求め、乳剤面照射時のセーフライト感度として評価した。
(裏面照射時)ナトリウムランプを光源として使用し、そこからの光を均一に、試料110の裏面側から10分間、照射したのち、前述の処理を行ない、そのシアン濃度を測定したところ0.2であった。同様の操作を他の試料に対しても行い、そのときのシアン濃度を求め、裏面照射時のセーフライト感度として評価した。

【0275】保存性の評価

試料として、40℃55%の条件に7日間保存したものと、室温55%に保存し続けたものを準備し、上記写真感度の評価と同じ露光、処理を行い、そのときの両サンプルのイエロー感度、マゼンタ感度、シアン感度を求め、その感度変化から保存性の評価を行った。また、イエロー、マゼンタ、シアンの最低濃度(Dmin)を求め、その変化からの保存性の評価も行った。

【0276】これらの試料の内容と、評価結果をまとめて示す。

【0277】

【表9】

試料	Cpd-18	一般式(I)の	一般式(I)の	Cpd-17	化合物	乳剤面	裏面	保存性	保存性
	の有無	固体分散物	の固体分散物の	の有無	(IIa),(IIb)	セーフライト	セーフライト	(SCの変化)	イエローDmin
			使用量と量			感度	感度		変化
110 比較	有	無	無	有	無	0.2	0.2	-0.1	0.03
111 本発明	無	(37)	25mg/m ² 第5層	有	無	0.15	0.25	-0.01	0.03
112 本発明	無	(37)	25mg/m ² 第3層	有	無	0.25	0.15	-0.01	0.03
113 本発明	無	(37)	25mg/m ² 第5層 25mg/m ² 第3層	有	無	0.15	0.15	-0.02	0.03
114 本発明	無	(37)	50mg/m ² 第5層 50mg/m ² 第3層	有	無	0.05	0.05	-0.03	0.03
115 本発明	無	(37)	150mg/m ² 第5層 150mg/m ² 第3層	有	無	0.01	0.01	-0.05	0.03
116 本発明	無	(37)	25mg/m ² 第1層	有	無	0.25	0.15	-0.01	0.03
117 本発明	無	(37)	25mg/m ² 第2層	有	無	0.25	0.18	-0.02	0.03
118 本発明	無	(13)	25mg/m ² 第5層 25mg/m ² 第3層	有	無	0.16	0.16	-0.03	0.03
119 本発明	無	(15)	25mg/m ² 第5層 25mg/m ² 第3層	有	無	0.16	0.16	-0.03	0.03
120 本発明	無	(9)	25mg/m ² 第5層 25mg/m ² 第3層	有	無	0.16	0.16	-0.03	0.03
121 本発明	無	(37)	25mg/m ² 第5層	無	II-21 55mg/m ²	0.15	0.25	-0.01	0
122 本発明	無	(37)	25mg/m ² 第3層	無	II-21 55mg/m ²	0.25	0.15	-0.01	0
123 本発明	無	(37)	25mg/m ² 第5層 25mg/m ² 第3層	無	II-21 55mg/m ²	0.15	0.15	-0.02	0
124 本発明	無	(37)	25mg/m ² 第5層 25mg/m ² 第3層	無	II-1 55mg/m ²	0.15	0.15	-0.02	0.01

【0278】以上の結果から一般式(I)の染料の固体分散物を使用すると、保存性を改良しつつ、良好なセー

フライト適性を示すことがわかる。この固体分散物を含むさせる層は、乳剤面側からのセーフライトに対しては赤感光性層よりも支持体から見て外側の混色防止層（非感光性層）、裏面からのセーフライトに対しては赤感光性層よりも支持体から見て内側の混色防止層（非感光性層）に含有させることが好ましく、両方の層に含有させることが最も好ましいことがわかる。試料 115 ではセーフライト適性はよいが、青感性乳剤層の感度（イエロー発色）の感度が非常に低感になった。第 2 層（青感光性乳剤層）に含有させた場合は、乳剤層の pH が第 3 層、

第 5 層に比べて高いため、固体分散物がやや溶解しているためと考えられる。Cpd-17 の代わりに (I1a)、(I1b) の化合物を使用すると、保存性の改良が認められ、好ましいことがわかる。

【0279】

【発明の効果】本発明は、高塩化銀含有率の乳剤を使用し、かつ特定の染料の固体分散物を使用したので、セーフライト適性がよく、保存性に優れ、鮮鋭度が優れ、迅速処理適性がある映画用ハロゲン化銀カラープリント感光材料を提供することができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English abstract
of Document 2)

(11)Publicati n numb r : 2002-169254

(43)Date of publication of application : 14.06.2002

(51)Int.Cl.

G03C 7/22
G03C 1/035
G03C 1/06
G03C 1/83
G03C 7/20

(21)Application number : 2000-364911

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.2000

(72)Inventor : TANEMURA HATSUMI

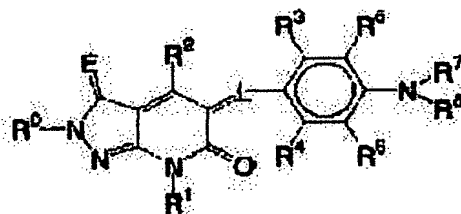
(54) SILVER HALIDE COLOR PRINTING PHOTOSENSITIVE MATERIAL FOR MOVIE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide suitability to safelight, superior processability, sharpness and suitability to rapid processing.

SOLUTION: In the silver halide color printing photosensitive material for a movie having at least one blue-sensitive silver halide emulsion layer, at least one green-sensitive silver halide emulsion layer, at least one red-sensitive silver halide emulsion layer and at least one non-photosensitive hydrophilic colloidal layer on the transparent support, the silver chloride content of the entire silver halide emulsion grains in at least one of the silver halide emulsion layers is ≥ 90 mol% and at least one of the layers contains a dispersion of solid fine particles of a dye of formula (I).

一般式 (1)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]